

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren
Fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude,
W. Wien, M. Planck, E. Grüneisen

6. Folge, Band 7

Der ganzen Reihe 442. Band

Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN, F. HUND, W. KOSSEL,
M. v. LAUE, W. MEISSNER, R. W. POHL, R. ROMPE,
R. SEELIGER, A. SOMMERFELD, W. WEIZEL

Herausgegeben von

F. MÖGLICH
Berlin

Mit 143 Abbildungen im Text



1 9 5 0

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Physics Library

QC

1

A613



Verantwortlich
für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Mögliche, Berlin-Buch, Linden-
berger Weg 74, für den Anzeigenteil: Ernst Wöllnitz (Arbeitsgemeinschaft
medizinischer Verlage G. m. b. H.), Berlin C 2, Neue Grünstraße 18, Ruf: 52 20 97,
z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 1, Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1,
Salomonstraße 18 B, Fernruf: 63 105, 63 781

Printed in Germany

(1) Paul Dünnhaupt, Köthen L 256/50

Lizenz-Nr. 410 / G. N. 446

A

6. 1

Zu

von
Hin
effe
der

bes
Abb
leith
ratu
der
180
nich
len
aufg
an
tene
kehr
fehl
wer
der
es f
der
des
hän
ann
stan
wur
tiert
Erw
nach

Ann

(194

A

Zur Elektrizitäts- und Wärmeleitung von Wismut-Einkristallen im transversalen Magnetfeld

Von E. Grüneisen †, K. Rausch und K. Weiss

(Mit 13 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Der Einfluß transversaler Magnetfelder auf Elektrizitäts- und Wärmeleitung von Bi-S-Kristallen (Hauptachse \perp Stabachse) wird untersucht, vor allem im Hinblick auf früher von Grüneisen und Gielessen beobachtete sog. Umkehr-effekte (Widerstandsänderungen bei Feldumkehr). Gitter- und Elektronenanteil der Wärmeleitung werden getrennt.

1. Einleitung

In einer früheren Untersuchung von Grüneisen und Gielessen¹⁾ wurde besonders am Bi-S-Kristall Nr. 72 (Hauptachse des Kristalls \perp Stabachse, Abb. 1) eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit (W. L.) in tiefer Temperatur im Magnetfeld bei Umkehr der Feldrichtung (Drehung um 180°) beobachtet, während an anderen nicht regulär kristallisierenden Metallen ein solcher „Umkehrereffekt“ nicht aufgetreten ist, vor allem auch nicht an dem sich sonst ähnlich verhaltenden Sb (Rausch²⁾). Dieser Umkehrereffekt an Bi konnte nicht auf fehlerhafte Messungen zurückgeführt werden, wie eine erneute Durchsicht der Protokolle zu¹⁾ ergab. Wir hielten es für möglich, daß er mit der Lage der binären Kristallachse x (eine Seite des Basisdreiecks, s. Abb. 1) zusammenhängen könne, die bei Bi-72 weder annähernd \perp noch \parallel zur Stabachse stand. Zur Entscheidung dieser Frage wurden Messungen an besser orientierten Kristallen bei gleichzeitiger Erweiterung des Feldstärkenbereichs nach oben vorgenommen.

¹⁾ E. Grüneisen u. J. Gielessen, Ann. Phys. (6) **26**, 449 (1936).

²⁾ K. Rausch, Ann. Phys. (6) **1**, 190 (1947).

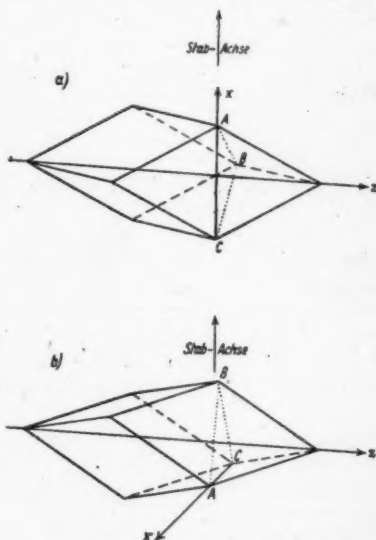


Abb. 1. Elementarrhomboeder von Bi und seine Orientierung zur Stabachse.

a) Bi-S \parallel x -Achse \parallel Stabachse

b) Bi-S \perp x -Achse \perp Stabachse

z = Hauptachse, $(A\ B\ C)$ = Hauptspaltebene

Die elektrischen Widerstände wurden zur Festlegung der Kristallorientierung bezüglich der Feldrichtung und zum Vergleich mit den Wärmeleitfähigkeiten benötigt und deshalb mitgemessen, obwohl sie durch Arbeiten der bei Grüneisen und Gielessen zitierten Verfasser bereits bekannt sind.

2. Versuchsanordnung und Kristallstäbe

Die Kristallstäbe hingen in einem früher³⁾ beschriebenen „ λ -Apparat“ Form IV, mit Woodscher Legierung an einen Cu-Sockel angelötet. Am anderen Ende war ein Heizspulchen aus 0,07 mm starkem Manganindraht, auf Al-Kern gewickelt, angeklemt²⁾. Zwei mit Zinn am Kristall punktförmig angelötete Thermoelemente aus Konstantan und Manganin eines geeichten Vorrates⁴⁾ begrenzten die Meßstrecke.

Die W.L. wurde nach der Methode des stationären Wärmestromes, der el. Widerstand durch Vergleich mit einem $10^{-3} \Omega$ -Normal gemessen (vgl. 2)).

Für das Temperaturbad stand uns nur flüssige Luft zur Verfügung, deren Temperatur sich im Laufe einer Meßreihe ständig erhöhte; außerdem bildeten sich im Magnetfeld infolge des Paramagnetismus des fl. O_2 Temperaturgefälle aus. Wir bauten daher ein Ft-Widerstandsthermometer in den λ -Apparat ein, das die Temperatur der Nebenlötstellen der Thermoelemente direkt zu messen gestattete. An den oberen Cu-Boden des λ -Apparates (vgl. 3)) wurde ein Cu-Zylinder (9 mm \varnothing , 11 mm hoch) geschraubt und um diesen, durch Glimmer isoliert, der Pt-Draht eines älteren Pt-Thermometers („Pt IV“) gewickelt. Die Temperatur der Meßstreckenmitte wurde unter der Annahme eines linearen Temperaturgefälles⁵⁾ längs der Probe berechnet.

Die nahezu kreiszylindrischen Kristallstäbe (8–9 cm lang, 3–4 mm Durchm.), aus dem gleichen Ausgangsmaterial wie die von Grüneisen und Gielessen ge-

Tabelle 1

Achsenlagen, spez. elektrische Widerstände ϱ und Widerstandsverhältnisse $r_{-187,5} = \frac{\varrho_{-87,5^\circ}}{\varrho_{0^\circ}}$

der Kristalle

$\varphi = \angle (z, \text{Stabachse})$; $\psi = \angle (x, \text{Stabachse})$

Bi-Kristall	φ	ψ	$\varrho \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm bei } 0^\circ \text{C}$	$\varrho \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm bei } -187,5^\circ \text{C}$	$r_{-187,5^\circ \text{C}}$
$S_4^{11^\circ}$	90°	$2,3^\circ$	99,4	39,93	0,401 ₇
$S_7^{1^\circ}$	90°	90° bzw. 30°	100,7	40,18	0,399 ₀
Bi-51 (S-Kristall)	86°	20°	99,1		0,396 } nach Grün- eisen und Gielessen
Bi-72 (S-Kristall)	$85,5^\circ$	$18,5^\circ$	102,9		

³⁾ E. Grüneisen u. H. Adenstedt, Ann. Phys. (5) **31**, 714 (1938); E. Grüneisen u. H.-D. Erfling, Ann. Phys. (5) **38**, 399 (1940).

⁴⁾ E. Grüneisen u. H. Reddemann, Ann. Phys. (5) **20**, 843 (1934).

⁵⁾ Das ist wegen des nicht ganz gleichförmigen Querschnitts der Proben und wegen der Streufelder am Magnetpolrande nur angenähert, nach den Angaben der Thermoelemente jedoch ausreichend genau erfüllt.

messen nach dem Verfahren von Hasler⁶⁾ gezüchtet⁷⁾, wurden auf passende Länge (~ 5 cm) geschnitten. Nach der Messung wurden sie an den Lötstellen der Thermoelemente zersägt und die mittleren Querschnitte der Meßstrecke durch Wägung bestimmt. Die Orientierung der Kristallachsen geht aus Tabelle 1 hervor.

3. Der elektrische Widerstand und seine Änderungen im Magnetfeld

Die spez. el. Widerstände ϱ_{00} bei 0°C der Kristallstäbe $\text{Bi-S}_4^{\parallel z}$ und $\text{Bi-S}_7^{\perp z}$ gibt Tabelle 1, in der auch die von Grüneisen und Gielessen gemessenen Werte für die S-Kristalle Bi-51 und 72 wiedergegeben sind. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Abb. 2 veranschaulicht die Widerstandsverhältnisse $r_t = \varrho_t/\varrho_{00}$ und zeigt, daß unsere Kristalle $\text{Bi-S}_4^{\parallel z}$ und $\text{Bi-S}_7^{\perp z}$ etwa die gleiche Reinheit haben wie die von Grüneisen und Gielessen untersuchten Bi-51 und Bi-72 (Matthiessenssche Regel).

Abb. 3 bis 5 zeigen die el. Widerstandserhöhung durch Magnetfelder für die Kristalle $\text{Bi-S}_4^{\parallel z}$, $\text{Bi-S}_7^{\perp z}$ und Bi-51. Die Lage der Basisebene der Kristalle zum Teilkreis des Magneten (θ) wurde durch Lichtreflexe bestimmt und außerdem durch Vergleich mit den Beobachtungen Stierstadts⁸⁾ kontrolliert.

a) $\text{Bi-S}_4^{\parallel z}$. Die Kurvenform von $\Delta\varrho/\varrho_H=0$ bei 12°C (s. Abb. 3a) stimmt mit der von Stierstadt in Abb. 10 seiner Abhandlung mitgeteilten überein. Nach Stierstadt liegt das Minimum, unabhängig

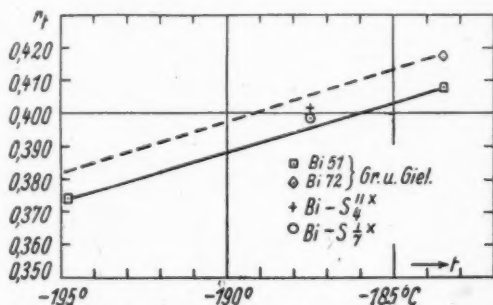


Abb. 2. Elektrische Widerstandsverhältnisse $r_t = \varrho_t/\varrho_{00}$

von der Feldstärke H , fest und ist um $18^\circ 35'$ von $H \parallel z$ entfernt; in dieser Lage steht $H \parallel$ Nebenspaltebene (Rhombebene in Abb. 1a) des Kristalls. Bei kleinem H liegt das Maximum um etwa 90° von dieser Richtung entfernt ($H \perp$ Nebenspaltebene), verschiebt sich aber mit zunehmender Feldstärke, während sich gleichzeitig an dieser Stelle ein Nebenminimum ausbildet, was beim Übergang zu tiefen Temperaturen noch deutlicher wird (Abb. 3b und c). Die Kurven für 1,0 und 1,5 kOe bei $-187,5^\circ\text{C}$ sind denen bei 12°C ähnlich⁹⁾. Mit zunehmender Feldstärke wird die Eindellung bei H etwa \perp Nebenspaltebene immer stärker, so daß sie schließlich bei $H = 5,7$ und $10,2$ kOe (Abb. 3c) ein absolutes Minimum bildet. Die Lage des Minimums bei $H \parallel$ Nebenspaltebene bleibt erhalten.

⁶⁾ M. F. Hasler, Rev. sci. Instrum. 4, 656 (1933).

⁷⁾ Die Kristalle wurden im Herbst 1944 gezogen und erwiesen sich noch als Einkristalle.

⁸⁾ O. Stierstadt, Z. Physik 85, 310 (1933).

⁹⁾ Die vier Meßpunkte bei 1,0 kOe bestimmen den Verlauf der Kurve mit einiger Wahrscheinlichkeit.

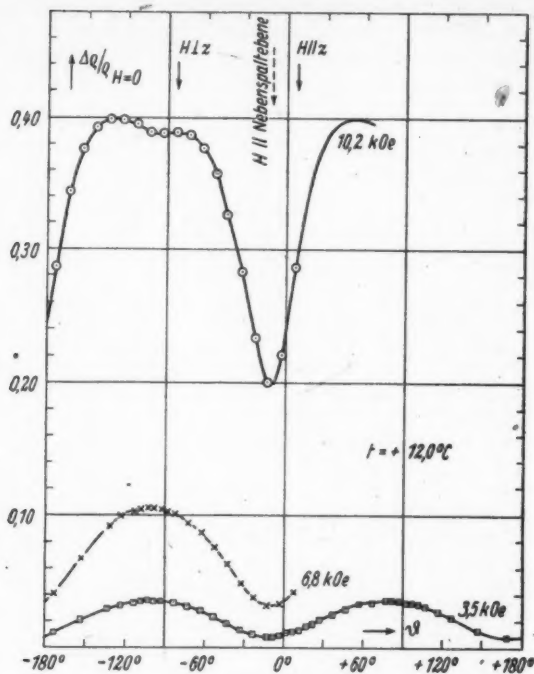


Abb. 3 a

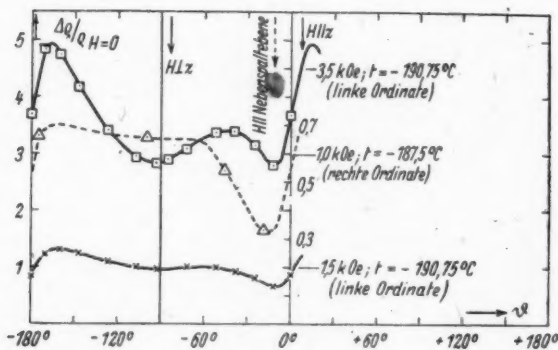


Abb. 3 b

- Abb. 3. Bi-Si^{11} . Elektrische Widerstandserhöhung im Magnetfeld.
 a) Richtungsabhängigkeit bei $t = 12^\circ\text{C}$. b) u. c) Richtungsabhängigkeit bei tiefen Temperaturen. d) Abhängigkeit von der Feldstärke bei -187.5°C

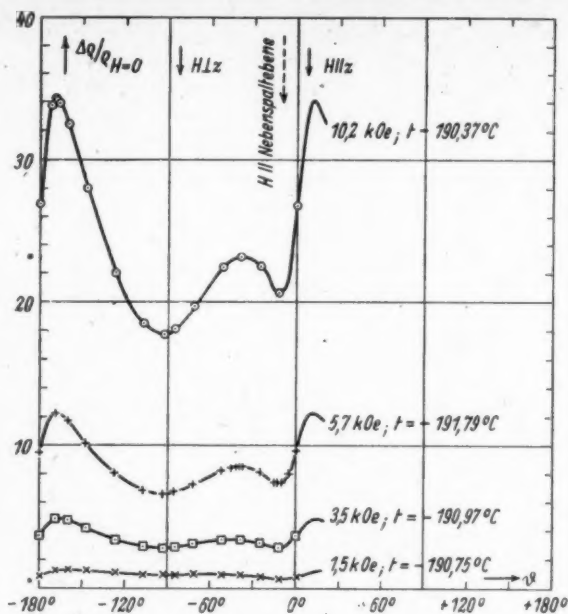


Abb. 3 c

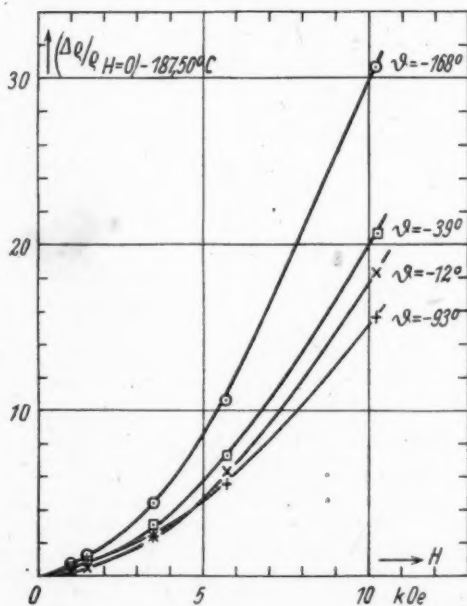


Abb. 3 d

Abb. 3d zeigt die Feldabhängigkeit von $\Delta\varrho/\varrho_{H=0}$ für einige ϑ . Auffallend ist die Überschneidung der Kurven für $\vartheta = -93^\circ, -12^\circ$ und -39° . Vgl. auch Abb 4c.

b) Bi-Sr_7^{12} . Auch hier stimmen die Kurven für $\Delta\varrho/\varrho_{H=0}$ (Abb 4a. u. b) der Form nach mit denen, die Stierstadt für diesen Kristalltyp mitgeteilt hat,

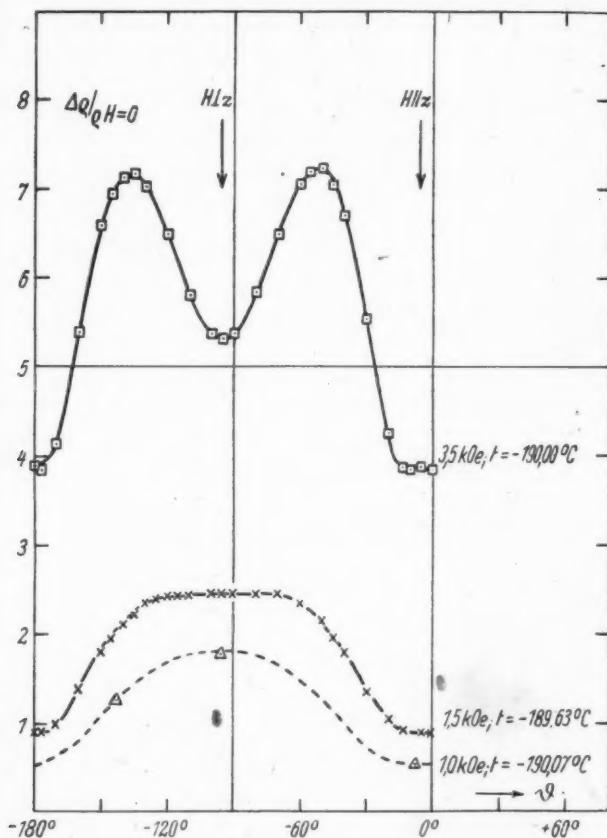


Abb. 4a

Abb. 4. Bi-Sr_7^{12} . Elektrische Widerstandserhöhung im Magnetfeld bei tiefen Temperaturen. a) und b) Richtungsabhängigkeit. c) Feldstärkenabhängigkeit

überein: bei schwachem Magnetfeld Maximum für $H \perp z$, Minimum für $H \parallel z$ bei annähernd sinusförmigem Verlauf. Stärkere Felder bewirken eine Eindellung an der Stelle des vorigen Maximums, während an der Stelle des bisherigen Minimums sich ein Maximum ausbildet.

Nach Stierstadt soll bei größter Neigung gegen H die Hauptspaltebene ein Minimum, die Nebenspaltebene ein Maximum von $\Delta\varrho/\varrho_H = 0$ bewirken, bei kleinster Neigung gegen H dagegen die Hauptspaltebene ein Maximum und die Nebenspaltebene ein Minimum. Diejenige Nebenspaltebene, die die x -Achse enthält, hat aber gleichzeitig mit der Hauptspaltebene größte Neigung ($\angle 18^\circ 35'$) bzw. kleinste Neigung ($\angle 0^\circ$) gegen H , wie man an Hand von Abb. 1b einsieht. Beide Wirkungen sind also entgegengesetzt gerichtet. Damit könnte zusammenhängen,

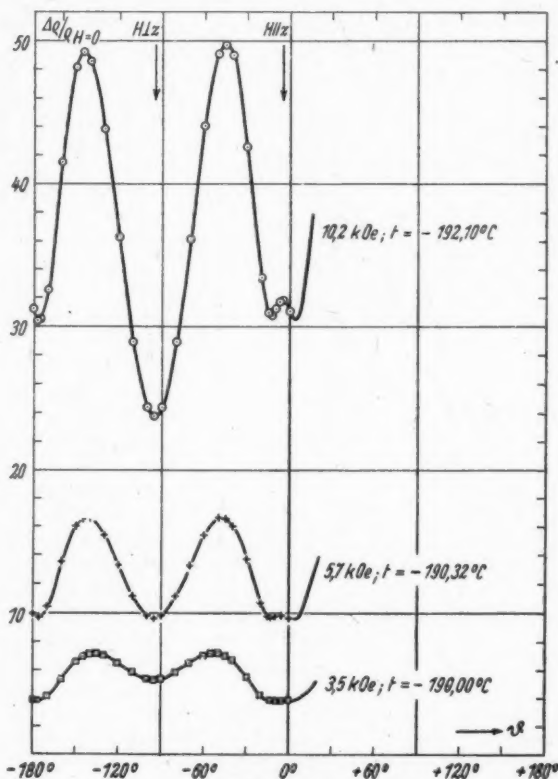


Abb. 4b

daß mit Zunahme des Feldes für $H //$ Hauptspaltebene ($H \perp z$) das Maximum in ein Minimum übergeht, im Minimum aber ein Maximum entsteht.

Die Entstehung des Minimums bei $H \perp z$ kann aufgefaßt werden als Ausbildung zweier Nebenmaxima im gleichen Abstand von $H \perp z$. Nach Stierstadt sollen diese Nebenmaxima dann auftreten, wenn die beiden Nebenspaltebenen, die die x -Achse nicht enthalten, größte Neigung gegen H haben. Das ist bei $\pm 23^\circ$ gegen

$H \perp z$ der Fall. Unsere Versuche bestätigen den Winkel 23° nicht. Die in unseren Kurven viel deutlicher als bei Stierstadt ausgeprägten „Nebenmaxima“ haben einen Winkelabstand von $H \perp z$, der bei 3,5 kOe etwa $42,5^\circ$, bei 10,2 kOe etwa 50° beträgt. Bei diesem stärksten Feld erkennt man deutlich, daß es sich weniger um die Entstehung von Nebenmaxima bei bestimmten Feldrichtungen handelt, als um die Entstehung eines sehr ausgeprägten absoluten Minimums an der Stelle des ursprünglichen Maximums bei $H \perp z$ und eines neuen Maximums an der Stelle des ursprünglichen Minimums bei $H \parallel z$.

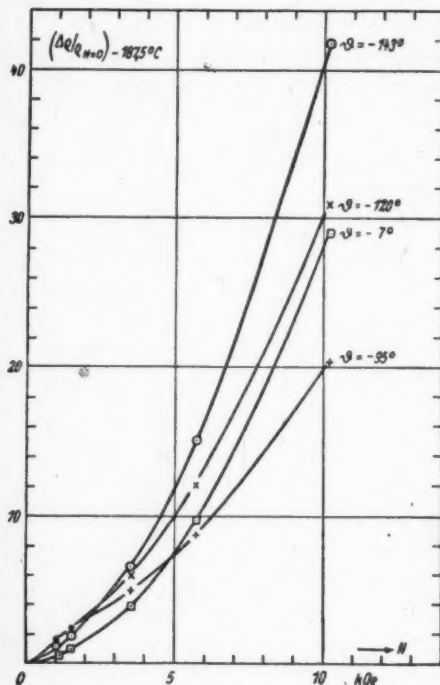


Abb. 4c

Aus Abb. 4c erkennt man, daß die Feldabhängigkeitskurve von $\Delta e/q_{H=0}$ für $\theta = -95^\circ$ die übrigen Kurven schneidet. Ein ähnliches Verhalten fanden de Haas, Blom und Schubnikow an einem Bi-P-Kristall¹⁰⁾.

c) Bi-S 51. Es war beabsichtigt, die Messungen von Grüneisen und Gielessen an Bi-S 72¹⁾ zu wiederholen, vor allem bezüglich der Wärmeleitung, wegen des damals an diesem Kristall gefundenen besonders großen Umkehrreffektes. Leider war der Kristall nicht mehr aufzufinden; dagegen war noch ein Stück des nahezu gleichartig gewachsenen Bi-S 51 vorhanden. Abb. 5 bestätigt Identität und Unverändertheit dieses Stückes.

Der bei der neueren Kurve sichtbare Feldumkehrreffekt von maximal 4% ist nicht reell;

eine Nachuntersuchung zeigte, daß er auf 0,1% absank, als die Stromrichtung im Magneten umgekehrt wurde. Als Ursache dieser Erscheinung kommen wohl nur Inhomogenitäten des Feldes in Verbindung mit Unsymmetrien der Anordnung in Frage.

Der bei Grüneisen und Gielessen (l. c. S. 460) erwähnte Umkehrreffekt der elektrischen Widerstandserhöhung bei Bi-S 72 wird demnach wohl auf Fehler der Versuchsanordnung zurückzuführen sein.

4. Die Kohlersche Beziehung

$$\Delta e/q_{H=0} = F(H/q) \quad (1)$$

ist bei Bi nicht gültig, wie schon Kohler selbst¹¹⁾ auf Grund der Versuche von Schubnikow und de Haas erwähnt.

¹⁰⁾ W. J. de Haas, J. W. Blom u. L. Schubnikow, Comm. Leiden Nr. 237b (1935).

¹¹⁾ M. Kohler, Ann. Physik 32, 211 (1938).

Auch bei unseren Versuchen stellte sich die Ungültigkeit der Beziehung heraus, als wir versuchten, mit ihrer Hilfe $\Delta\varrho/\varrho_H=0$ auszurechnen für die Temperatur $-187,5^\circ\text{C}$, bei der zwar $\varrho_H=0$ bekannt war, nicht aber $\Delta\varrho/\varrho_H=0$. Nur für 10,2 kOe

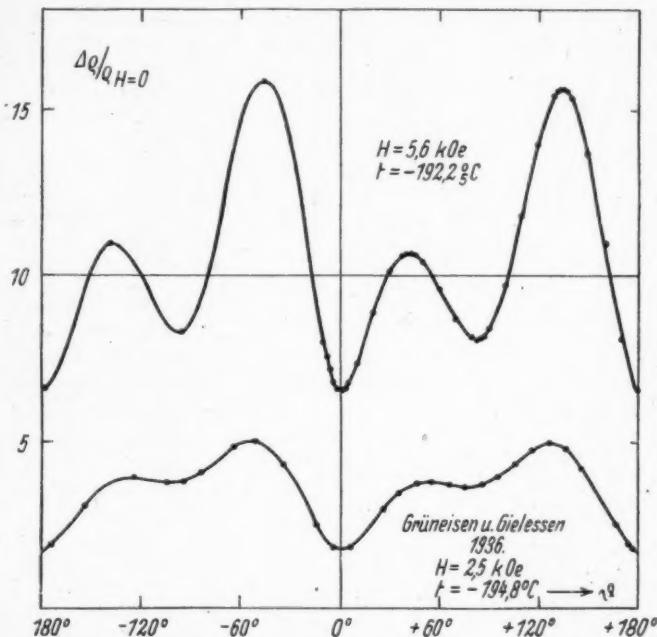


Abb. 5. Bi-S 51. Elektrische Widerstandserhöhung im Magnetfeld bei tiefer Temperatur. Vergleich mit Messungen von Grüneisen und Gielessen 1936¹⁾

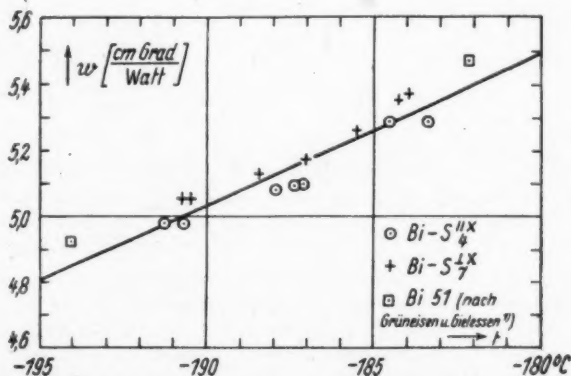


Abb. 6. Spez. Wärmewiderstand bei tiefen Temperaturen und $H = 0$

hatten wir auch $\Delta\rho/\rho_H=0$ in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet, so daß Vergleiche mit der Rechnung möglich waren. Es war keine Übereinstimmung festzustellen. Mit anderen Worten: Ändert man in Gl. (1) einmal H bei konstantem $\rho_H=0$, das andere

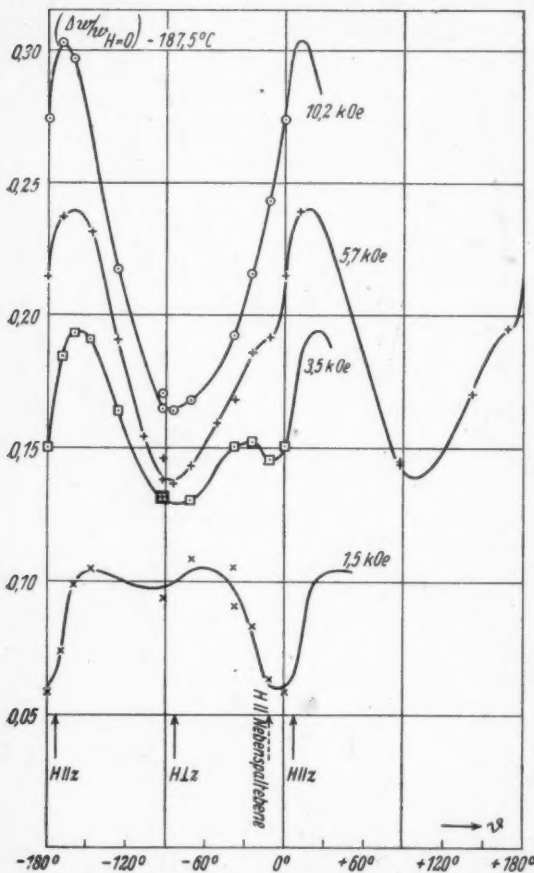


Abb. 7. Bi-Si_{12} . Relative Erhöhung des Wärmewiderstandes im Magnetfeld bei $-187,5^\circ\text{C}$

Zur Umrechnung von w auf die Temperatur $-187,5^\circ\text{C}$ benutzten wir für alle Kristalle, Magnetfeldstärken und -richtungen denselben mittleren Temperaturgradienten $dw/dt = 0,057 \text{ cm/Watt}$, der sich auch aus den Messungen von Grüneisen und Gielessen an Bi-Si bei $2,52 \text{ kOe}$ ergeben hatte. Für $H = 0$ ist der Temperaturgradient mit $0,046$ etwas kleiner als im Felde und stimmt ebenfalls mit den Ergebnissen von Grüneisen und Gielessen überein.

5. Der Wärmewiderstand und seine Änderungen im Magnetfeld

Der spezifische Wärmewiderstand w für $H = 0$ von Bi-Si_{12} und Bi-Si_{11} wurde bei einer Reihe von Temperaturen der flüssigen Luft gemessen und gemeinsam mit den von Grüneisen und Gielessen für Bi-Si angegebenen¹⁾ Werten in Abb. 6 eingetragen. Alle Punkte liegen innerhalb unserer Meßgenauigkeit auf einer gemeinsamen Geraden, so daß es berechtigt erscheint, den drei Kristallen bei $-187,5^\circ\text{C}$ den gleichen Widerstand $w = 5,146 \frac{\text{cm} \cdot \text{Grad}}{\text{Watt}}$ zuzuschreiben. Dieser Wert wird im Folgenden der Berechnung von $\Delta w/w_{H=0}$ im Felde H zugrunde gelegt.

$\text{Bi-Si}^{\parallel\perp}$. Die Kurven für die Wärmewiderstandserhöhung im Magnetfeld $\Delta w/w_{H=0}$ (Abb. 7) haben ähnliche Formen wie beim elektrischen Widerstand; bei $H = 5,7 \text{ kOe}$ tritt jedoch in der Richtung $H // \text{Nebenspaltebene}$ nicht mehr ein absolutes Minimum, sondern nur noch eine Eindellung auf, die bei $H = 10,2 \text{ kOe}$ überhaupt nicht mehr zu erkennen ist. Offenbar tritt bei größeren Feldstärken — anders als beim elektrischen Widerstand — der Einfluß der Nebenspaltebene auf die Ausbildung eines Minimums stark zurück; die neuen Maxima und Minima wandern immer näher zu den Richtungen $H // z$ und $H \perp z$ und werden wesentlich von der Hauptspaltebene bestimmt.

Sorgfältige Versuche bewiesen, daß bei $\text{Bi-Si}^{\parallel\perp}$ kein Umkehr-effekt des Wärmewiderstandes im transversalen Magnetfeld auftritt.

$\text{Bi-Si}^{\perp\perp}$. Die Kurvenformen für $\Delta w/w_{H=0}$ (Abb. 8) unterscheiden sich nur darin von denen der elektrischen Widerstandsänderung, daß die bei $H \perp z$ entstehende Senkung schwächer ausgebildet ist und noch nicht zu einem absoluten Minimum führt, und daß die Schwankungsbreite der Kurven mit wachsendem Felde abnimmt. Letztere Erscheinung erklärt sich im wesentlichen dadurch, daß in $w = \frac{1}{\lambda}$ $= \frac{1}{\lambda_e + \lambda_g}$ ($\lambda = \text{spez. Wärmeleitvermögen}$, $\lambda_e = \text{Elektronen- und}$ $\lambda_g = \text{Gitterleitung}$) das von H unabhängige λ_g einen um so größeren Einfluß gewinnt, je größer H wird. Diese Überlegung sollte allerdings auch für $\text{Bi-Si}^{\parallel\perp}$ gelten; das

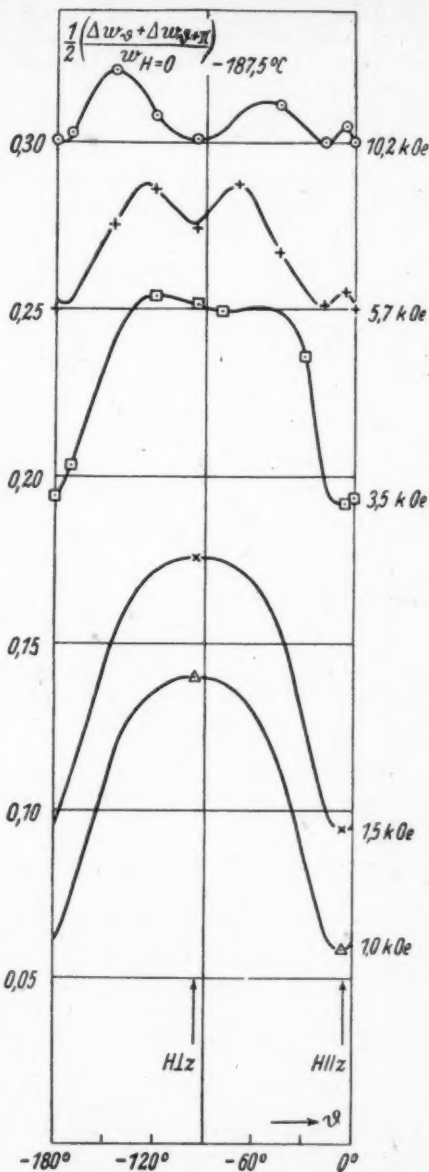


Abb. 8. $\text{Bi-Si}^{\perp\perp}$. Relative Erhöhung des Wärmewiderstandes im Magnetfeld bei $-187,5^\circ \text{C}$

ist jedoch nicht der Fall. λ schwankt dort bei 1,5 kOe um 4,2%, bei 3,5 kOe um 5,7%, bei 5,7 kOe um 8,6% und bei 10,2 kOe um 11,9%, jeweils auf das Minimum von λ bezogen. Dieser Unterschied im Verhalten der beiden Kristalle ist vielleicht am besten aus Abb. 9 und 10 zu ersehen. Es ist zu vermuten, daß für Bi-S II eine merkliche Einebnung der Kurven erst bei wesentlich höheren Feldern eintreten würde. Zu einer gleichartigen Folgerung führen Überlegungen des Abschnitts 6.

Feldumkehreffekt. An Bi-S II wurde beobachtet, daß sich w bei Drehung des Magneten um 180° änderte. Dieser Umkehreffekt war für alle Feldstärken nicht merklich verschieden, hing etwa sinusförmig vom Magnetazimut ab und betrug

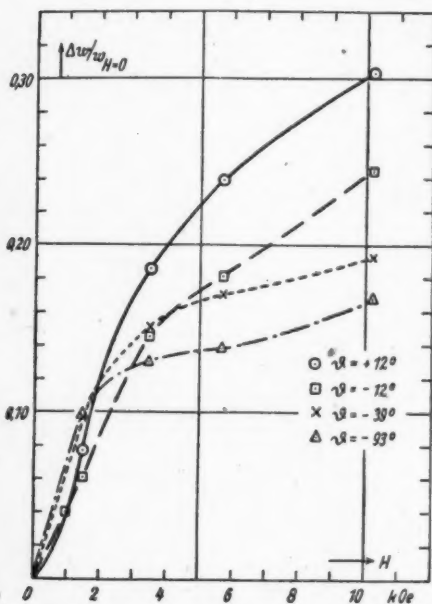


Abb. 9. Bi-S II . Relative Erhöhung des Widerstandes als Funktion der Feldstärke für einige Feldrichtungen

Auf Grund der Ergebnisse an Bi-S 51 ist wohl zu schließen, daß der seinerzeit an Bi-S 72 und neuerdings an Bi-S II gemessene Umkehreffekt nicht dem Kristall eigentümlich ist, sondern auf äußeren Fehlerquellen beruht, deren Natur allerdings ungeklärt blieb. Der von Grüneisen und Gielessen zur Deutung herangezogene I. Righi-Leduc-Effekt (l. c. S. 458) versagt gerade bei Bi-S II , weil hier der Umkehreffekt dann maximal war, wenn die durch Stabachse und Thermolötstellen bestimmte Ebene parallel zu den Feldlinien, also nicht transversal, lag.

maximal 1%. Zur Nachprüfung wurde der Kristall mit seiner Sockelung um 180° gedreht; der Umkehreffekt wurde daraufhin in gleicher Größe, aber mit umgekehrtem Vorzeichen beobachtet. Da an der Drehung auch sämtliche übrigen im Magnetfeld befindlichen Teile (vor allem die Thermoelemente) teilgenommen hatten, war aus diesem Ergebnis noch kein eindeutiger Schluß zu ziehen.

Wie bereits erwähnt, wurde daher der Kristall Bi-S 51 eingebaut, bei dem — nach den Messungen von Grüneisen und Gielessen an Bi-S 72 — ein Umkehreffekt von mehreren % erwartet wurde. Es war jedoch nicht der geringste Effekt zu erkennen.

In Abb. 11 werden unsere Werte mit den von Grüneisen und Gielessen an Bi-S 72 gemessenen (Umkehreffekt eliminiert) verglichen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sowohl die Kristalle wie die Feldstärken und Temperaturen etwas verschieden sind.

6. Trennungseffekt

Unter der Annahme, daß in dem Kristall vermögiger Gitterteilchen Magnetfeld eingebracht wird, läßt sich erwarten, daß genügend große Felder bestimmter Richtung

Träger der Kristalle von verschiedenen Temperaturen getrennt werden können (Abb. 11). Die Trennung ist abhängig von der Richtung des Magnetfeldes, der Temperatur und der Kristallgröße.

Die Trennung ist abhängig von der Richtung des Magnetfeldes, der Temperatur und der Kristallgröße. Die Trennung ist abhängig von der Richtung des Magnetfeldes, der Temperatur und der Kristallgröße. Die Trennung ist abhängig von der Richtung des Magnetfeldes, der Temperatur und der Kristallgröße.

Die Trennung ist abhängig von der Richtung des Magnetfeldes, der Temperatur und der Kristallgröße. Die Trennung ist abhängig von der Richtung des Magnetfeldes, der Temperatur und der Kristallgröße.

Die Trennung ist abhängig von der Richtung des Magnetfeldes, der Temperatur und der Kristallgröße. Die Trennung ist abhängig von der Richtung des Magnetfeldes, der Temperatur und der Kristallgröße.

Die Trennung ist abhängig von der Richtung des Magnetfeldes, der Temperatur und der Kristallgröße. Die Trennung ist abhängig von der Richtung des Magnetfeldes, der Temperatur und der Kristallgröße.

Die Trennung ist abhängig von der Richtung des Magnetfeldes, der Temperatur und der Kristallgröße. Die Trennung ist abhängig von der Richtung des Magnetfeldes, der Temperatur und der Kristallgröße.

6. Trennung von Gitter- und Elektronenanteil der Wärmeleitung

Unter der Voraussetzung, daß in dem Gesamtwärmeleitvermögen $\lambda = \lambda_g + \lambda_e$ die Gitterleitfähigkeit λ_g vom Magnetfeld unabhängig ist, läßt sich durch Anwendung genügend starker Felder λ_e bestimmen¹²⁾.

Trägt man λ als Funktion von $\kappa \cdot T$ (κ = spez. elektrische Leitfähigkeit, T = abs. Temperatur) in ein Koordinatennetz ein, so zeigt sich (Abb. 12 u. 13, s. auch Tabelle 2 und 3) wie früher¹⁾: λ ist keine eindeutige Funktion von $\kappa \cdot T$. Die Beobachtungspunkte (aus den ausgeglichenen Kurven nach Eliminierung des Umkehreffektes entnommen) streuen um eine zur $\kappa \cdot T$ -Achse konkave Kurve. Für jedes ϑ läßt sich eine besondere Kurve zeichnen. Diese Einzelkurven divergieren zunächst vom Punkte $H=0$ aus, durchkreuzen sich z. T. später und konvergieren schließlich bei Bi-Sr^\perp (Abb. 12) in der Richtung auf den Ordinatenspunkt 0,145, den man als Gitterleitungswert λ_g ansehen kann. λ_g entspricht dem $\lambda_{H=\infty}$. Danach besteht $\lambda_{H=0} = 0,194$, aus $\lambda_g = 0,0493$ und $\lambda_e = 0,145$ bei $t = -187,5^\circ\text{C}$ ($T = 85,7^\circ\text{K}$).

Während man für die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl bei $H=0$ experimentell den Wert

$$L_T = \frac{\lambda}{\kappa \cdot T} = 9,11 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Volt}^2}{\text{Grad}^\circ}$$

¹²⁾ H. Reddemann, Ann. Physik (5) 20, 441 (1934).

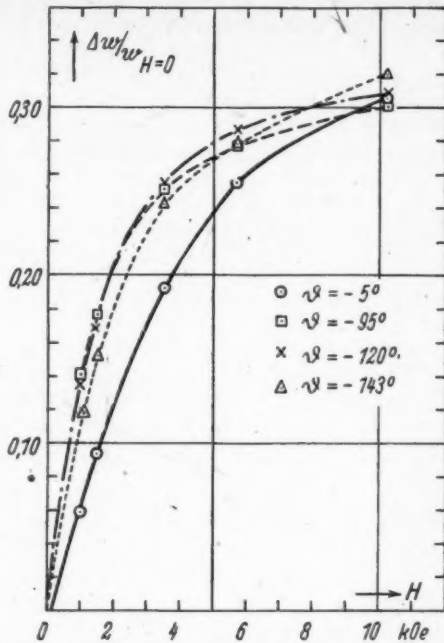


Abb. 10. Bi-Sr^\perp . Relative Erhöhung des Widerstandes als Funktion der Feldstärke für einige Feldrichtungen

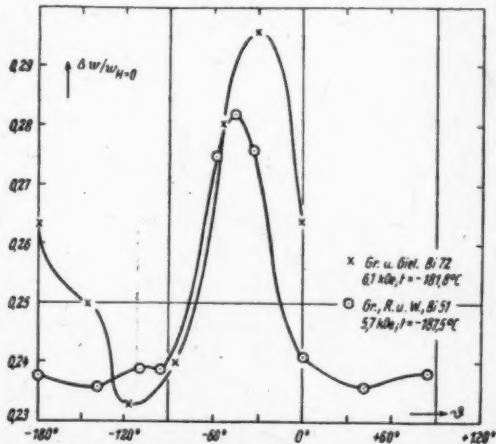


Abb. 11. Relative Erhöhung des Widerstandes im Magnetfeld. Bi-S 72 (Grüneisen u. Gieslesen 1936). Bi-S 51 (vorliegende Arbeit)

findet, ergibt sich für die Elektronenleitung allein

$$L_{e,T} = \frac{\lambda_e}{\kappa \cdot T} = 2,31 \cdot 10^{-8},$$

was dem theoretischen Wert $L_{\infty} = 2,44 \cdot 10^{-8}$ überraschend nahe kommt.

Bei Bi-Si_7^{12} (Abb. 13) ist eine Konvergenz für $H = \infty$ bzw. $\kappa \cdot T = 0$ bis zu den stärksten von uns verwendeten Feldern noch nicht zu erkennen. Für $\vartheta = +12^\circ$ (maximale H -Wirkung) und $\vartheta = -12^\circ$ (sekundäres Minimum bei $H \parallel$ Nebenspaltebene) erscheint ein Konvergieren auf den Ordinatenpunkt 0,145 möglich, während man für $\vartheta = -39^\circ$ und -93° schwerlich auf diesen Punkt extrapolieren würde.

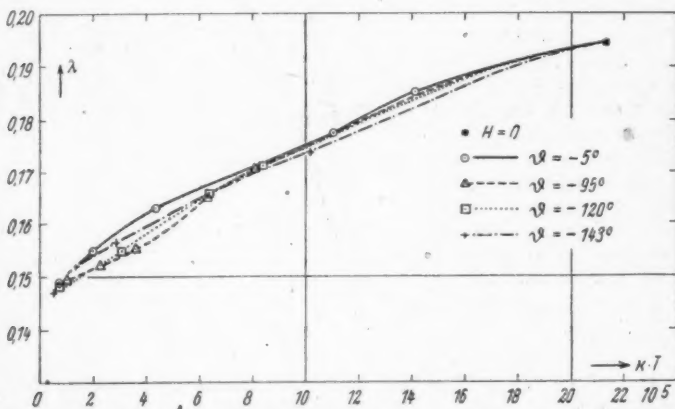


Abb. 12. Bi-Si_7^{12} . Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von $\kappa \cdot T$ für verschiedene Feldrichtungen

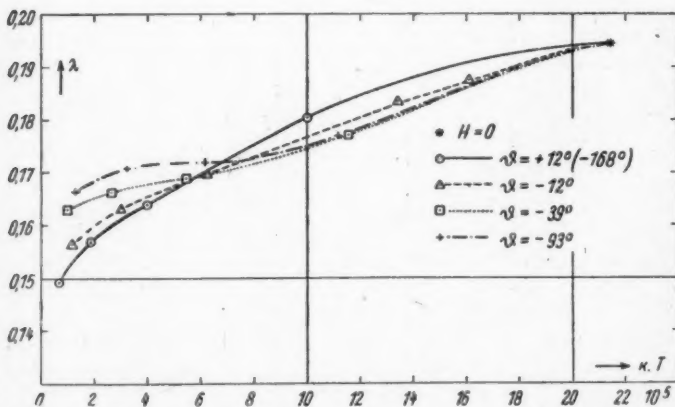


Abb. 13. Bi-Si_4^{12} . Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von $\kappa \cdot T$ für verschiedene Feldrichtungen

Wenn aber der additive Ansatz $\lambda = \lambda_e + \lambda_g$ erlaubt ist, wenn ferner λ_g für $H \rightarrow \infty$ verschwindet, also λ für alle ϑ gegen das gleiche λ_g konvergiert, dann ist der Schluß zwingend, daß in Abb. 13 die Fortsetzung der Kurven nach links zu einem Konvergenzpunkt für $H = \infty$ oder $\kappa T = 0$ führen muß, der tiefer liegt als der tiefste für $\vartheta = +12^\circ$ bei $H = 10,2 \text{ kOe}$ beobachtete Punkt. Dieser Bedingung genügt der λ_g -Wert 0,145 von $\text{Bi-S}_z^{\perp z}$. Man wird also für wahrscheinlich ansehen müssen, daß bei höheren Feldstärken alle Kurven ungefähr gegen die Ordinate 0,145 konvergieren würden, zumal kein unmittelbarer Anlaß besteht, an der Gleichheit von λ_g für $\text{S}^{\parallel z}$ - und $\text{S}^{\perp z}$ -Kristalle zu zweifeln. Macht man sich diese Schlußfolge zu eigen, so erhält man die gleichen W. F.-L.schen Zahlen wie bei $\text{Bi-S}_z^{\perp z}$.

Tabelle 2 und 3 enthalten die Zahlen für die reine Elektronenleitung $\lambda_e = \lambda - \lambda_g$ (in Tabelle 3 mit Vorsicht zu bewerten, entsprechend dem oben Gesagten), sowie $w_e = 1/\lambda_e$ und $\Delta w_e/w_e, H=0$ für einzelne Feldstärken und -richtungen. Die $\Delta w_e/w_e, H=0$ sind zwar sehr unsicher, stützen aber doch das auf S. 11 über $\text{Bi-S}_z^{\perp z}$ Gesagte. Sie schwanken in ähnlichem Verhältnis wie die $\Delta \rho/\rho, H=0$ und viel stärker als die $\Delta w/w, H=0$.

Die aus Grüneisen's und Gielessens Beobachtungen¹⁾ an Bi-51 für $-187,5^\circ \text{C}$ interpolierten Werte: $\lambda_g = 0,151_4$ und $\lambda/\kappa \cdot T = 8,9 \cdot 10^{-8}$ stimmen zwar mit unseren Ergebnissen einigermaßen überein; bei ihrem Wert für $\lambda_g/\kappa \cdot T = 1,85 \cdot 10^{-8}$ macht sich jedoch eine erheblich stärkere Abweichung von dem theoretischen Wert bemerkbar.

Tabelle 2
Elektrizitäts- und Wärmeleitung von $\text{Bi-S}_z^{\perp z}$

H (kOe)	ϑ	Elektrizitätsleitung				Wärmeleitung			
		-5°	-95°	-120°	-143°	-5°	-95°	-120°	-143°
1,0						λ ($\lambda_{H=0} = 0,194_4 \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$)			
1,5						0,185 ₃	0,170 ₅	0,171 ₂	0,173 ₈
3,5						0,177 ₆	0,165 ₃	0,165 ₅	0,168 ₅
5,7						0,163 ₀	0,155 ₂	0,154 ₈	0,156 ₆
10,2						0,154 ₈	0,152 ₂	0,151 ₀	0,152 ₁
						0,149 ₀	0,149 ₄	0,148 ₆	0,147 ₀
		$\kappa \cdot 10^{-8}$ ($\kappa_{H=0} = 24,8_8 \cdot 10^9 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)				λ_e ($\lambda_{e,H=0} = 0,0493 \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$)			
1,0		16,48 ₃	9,46 ₃	9,79 ₃	11,86 ₂	0,040 ₃	0,025 ₅	0,026 ₂	0,028 ₈
1,5		12,87 ₆	7,34 ₂	7,42 ₉	8,61 ₃	0,032 ₆	0,020 ₂	0,020 ₀	0,023 ₅
3,5		5,09 ₀	4,20 ₁	3,55 ₅	3,34 ₄	0,018 ₀	0,010 ₂	0,009 ₈	0,011 ₃
5,7		2,30 ₄	2,62 ₆	1,91 ₀	1,56 ₀	0,009 ₈	0,007 ₂	0,006 ₀	0,007 ₁
10,2		0,83 ₁	1,16 ₆	0,77 ₈	0,59 ₅	0,004 ₈	0,004 ₂	0,003 ₈	0,002 ₀
						$\Delta w/w_{H=0}$ ($w_{H=0} = 5,14_6$)			
1,0						0,058 ₃	0,140 ₀	0,135 ₀	0,118 ₀
1,5						0,094 ₀	0,176 ₁	0,171 ₂	0,153 ₀
3,5						0,192 ₀	0,251 ₅	0,255 ₀	0,243 ₀
5,7						0,255 ₀	0,275 ₅	0,287 ₀	0,278 ₀
10,2						0,304 ₅	0,300 ₀	0,308 ₀	0,321 ₅
		$\Delta \rho/\rho_{H=0}$ ($\rho_{H=0} = 40,18 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$)				$\Delta w_e/w_e, H=0$			
1,0		0,51 ₀	1,63 ₀	1,54	1,14 ₇	0,22	0,93	0,88	0,71
1,5		0,93 ₃	2,39	2,35	1,88 ₈	0,51	1,44	1,36	1,10
3,5		3,89	4,92	6,00	6,44	1,73	3,82	4,02	3,36
5,7		9,80	8,70	12,03	14,95	4,02	5,85	7,22	5,94
10,2		28,9 ₄	20,3 ₄	31,0 ₀	41,8 ₄	11,3	10,2	12,7	23,6

Tabelle 3
Elektrizitäts- und Wärmeleitung von Bi-S₁₁¹²

H (kOe)	θ	Elektrizitätsleitung				Wärmeleitung			
		+12°	-12°	-39°	-93°	+12°	-12°	-39°	-93°
						$\lambda (\lambda_{H=0} = 0,194 \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1})$			
1,0						0,186 ₇			
1,5						0,180 ₅	0,183 ₂		
3,5						0,163 ₉	0,169 ₈	0,177 ₁	0,177 ₉
5,7						0,156 ₉	0,163 ₁	0,166 ₆	0,170 ₈
10,2						0,149 ₁	0,156 ₃	0,163 ₉	0,166 ₄
		$\kappa \cdot 10^{-8} (\kappa_{H=0} = 25,04 \cdot 10^8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$				$\lambda_s (\lambda_{s,H=0} = 0,0493 \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1})$			
1,0		15,0 ₇	18,8 ₀	16,2 ₆	15,1 ₂	0,041 ₇			
1,5		11,7 ₁	15,7 ₄	13,5 ₁	13,0 ₄	0,035 ₅	0,038 ₂	0,032 ₁	0,032 ₀
3,5		4,65 ₅	7,32 ₃	6,30 ₃	7,15 ₅	0,018 ₉	0,024 ₂	0,023 ₉	0,026 ₆
5,7		2,16 ₈	3,47 ₃	3,06 ₂	3,76 ₀	0,011 ₉	0,018 ₁	0,021 ₁	0,025 ₆
10,2		0,79 ₂	1,29 ₁	1,15 ₉	1,50 ₃	0,004 ₁	0,011 ₂	0,018 ₀	0,021 ₄
						$\Delta w/w_{H=0} (w_{H=0} = 5,14_s)$			
1,0							0,039 ₉		
1,5						0,076 ₅	0,06 ₉	0,097 ₂	0,097 ₇
3,5						0,185 ₅	0,145 ₈	0,150 ₉	0,131 ₀
5,7						0,228 ₇	0,191 ₅	0,170 ₉	0,139 ₃
10,2						0,303 ₀	0,243 ₂	0,192 ₄	0,167 ₆
		$\Delta \rho/\rho_{H=0} (\rho_{H=0} = 39,93 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm})$				$\Delta w/w_{s,H=0}$			
1,0		0,66 ₂	0,33 ₂	0,54 ₀	0,65 ₆		0,18		
1,5		1,13 ₉	0,59 ₁	0,85 ₄	0,92 ₀	0,39	0,29	0,53	0,54
3,5		4,3 ₀	2,4 ₂	2,9 ₇	2,5 ₀	1,60	1,00	1,06	0,83 ₅
5,7		10,5 ₅	6,2 ₁	7,1 ₈	5,6 ₆	3,13	1,72	1,34	0,92
10,2		30,5 ₈	18,4 ₀	20,6 ₀	15,6 ₆	11,0	4,26	1,73	1,30

Der von Eucken und Neumann¹³⁾ an polykristallinem Bi beobachtete Korngrößeneffekt wird durch die vorliegenden Messungen nicht bestätigt, da sie für grobkristallines Bi bei 90° K mit $L_T = 11,58 \cdot 10^{-8}$ einen größeren Wert gefunden haben als wir für Einkristalle (vgl. hierzu die Untersuchungen an Sb¹⁴⁾).

Zusammenfassung

Es wurden zwei Bi-S-Kristalle untersucht, die den gleichen Reinheitsgrad hatten wie die von Grüneisen und Gielessen gemessenen Kristalle, deren binäre Nebenachsen jedoch recht genau \perp bzw. \parallel zur Stabachse orientiert waren.

Der Einfluß transversaler Magnetfelder auf den elektrischen Widerstand ergab sich im wesentlichen in Übereinstimmung mit Angaben von Stierstadt, dessen Annahmen über die Wirkung der Nebenspaltebenen jedoch nicht bestätigt werden konnten. Der elektrische Umkehreffekt (Widerstandsänderung bei Feldumkehr) erwies sich als von äußeren Versuchsbedingungen abhängig, also als nicht dem Kristall eigentümlich. Die Kohlorsche Beziehung war erwartungsgemäß nicht erfüllt.

Der Wärmewiderstand ändert sich im Magnetfeld relativ viel weniger als der elektrische Widerstand, verhält sich aber bei Drehung des Feldes weitgehend

¹³⁾ A. Eucken u. O. Neumann, Z. physik. Chem. **111**, 431 (1924).

analog. Auch hier ergaben Sonderversuche, daß der sog. Umkehreffekt wahrscheinlich durch — im übrigen ungeklärte — Versuchsfehler bedingt ist.

Unter der Annahme einer vom Felde unabhängigen Gitterleitung der Wärme wurden Gitter- und Elektronenleitung getrennt. Einer der Kristalle, bei dem die Extrapolation auf $H \rightarrow \infty$ besonders zuverlässig erschien, lieferte für die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl des Elektronenanteils nahezu den von der Sommerfeldschen Theorie geforderten Wert.

Vorarbeiten zu dieser Untersuchung wurden bereits 1944 aufgenommen; die eigentlichen Versuche konnten jedoch infolge der Nachkriegsverhältnisse erst ab Anfang 1948 zunächst von Grüneisen und Rausch, zum Schluß von Grüneisen und Weiss durchgeführt werden. Eduard Grüneisen war noch mit der Auswertung der Messungen beschäftigt, als ihn das ganz unerwartete Ende erreichte.

Die Mitarbeiter haben diese letzte gemeinsame Tätigkeit mit ihrem verehrten Lehrer als besonders harmonisch empfunden und werden sich ihrer stets mit tiefer Dankbarkeit erinnern. Bei der Niederschrift haben sie sich nach bestem Wissen bemüht, den Absichten Grüneisens zu entsprechen. Sein Plan, die Arbeit noch für das Laue-Festheft der Annalen fertigzustellen, konnte nicht mehr verwirklicht werden.

Herrn Prof. Walcher danken wir für die Bereitstellung der Mittel des Instituts, Herrn Prof. Vogt für sein teilnehmendes Interesse an der Textgestaltung und der Helmholtz-Gesellschaft für die Überlassung des Elektromagneten.

Marburg/Lahn, Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 28. Oktober 1949.)

Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen

Von B. Kockel

(Mit 7 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Die spezifische Wärme einiger Legierungen zeigt in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Temperatur T_c ein Maximum mit einem steilen Abfall auf der Seite höherer Temperaturen an. Dieses Verhalten ließ sich erklären unter der Annahme, daß die bei einem Platzwechsel zweier Atome eintretende Änderung der Anordnungsenergie vom „Fernordnungsgrad“ abhängig ist. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß es nicht möglich ist, das beobachtete Verhalten zu verstehen auf Grund der Vorstellung, daß nur Paare nächster Nachbarn einen Beitrag zur Anordnungsenergie geben, der unabhängig ist von den weiteren Nachbarn des betreffenden Paares und der sonstigen Anordnung der Atome in der Legierung. Dagegen erweist sich diese Vorstellung als geeignet zur Ableitung der Weißschen Theorie des Ferromagnetismus. Die Ableitung folgt der von Becker und Döring (S. 36 ff. ihres Buches), ohne dabei die Annahme machen zu müssen, daß alle Atome als Nachbarn voneinander gelten.

§ 1. Fernordnungsgrad, Nachordnungsgrad und Anordnungsenergie

Die spezifische Wärme einiger Legierungen zeigt, als Funktion der Temperatur betrachtet, einen Verlauf nach Abb. 1¹⁾, also einen Anstieg bis zu einer als „Curie-

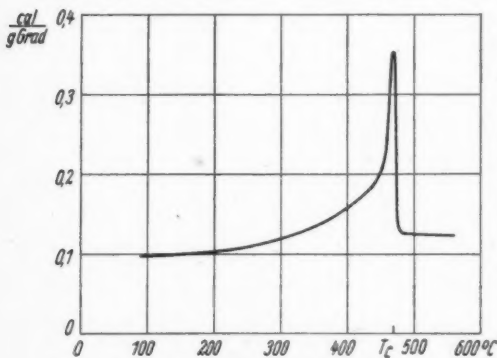


Abb. 1. Spezifische Wärme von β -Messing (49,06 % Zn)

temperatur“ bezeichneten Temperatur T_c . Bei dieser Temperatur fällt die spezifische Wärme mit steilem Gradienten ab. Bei der gleichen Temperatur beobachtet man einen steilen Anstieg des elektrischen Widerstandes. Beide Beobachtungen lassen sich erklären durch die Annahme, daß beim Übergang von kleinen zu großen Temperaturen ein Übergang von einem energetisch tiefer ge-

¹⁾ C. Sykes, Proc. Roy. Soc. London A 148, 422 (1935).

legenen geordneten zu einem ungeordneten Zustand der Legierung eintritt³⁾.

Zur quantitativen Fassung des Ordnungsgrades einer Legierung sind zwei Begriffe eingeführt worden, der des Fernordnungs- und der des Nahordnungsgrades. Beschränkt man die Diskussion auf 1:1 = Legierungen zweier Atomarten *A* und *B*, so gelten folgende Definitionen der beiden Ordnungsgrade:

Fernordnung:³⁾ Bezeichnet man die Plätze in einem Gitter, die bei voller Ordnung von einer Atomart eingenommen werden, als α -Plätze und die Plätze, die bei voller Ordnung von der anderen Atomart eingenommen werden, als β -Plätze und führt ein

$$p = \text{Wahrscheinlichkeit, auf einem } \alpha\text{-Platz ein } A\text{-Atom zu finden,} \quad (1)$$

so kann man den Fernordnungsgrad *S* definieren zu ⁴⁾

$$S = 2p - 1,$$

S ist also +1 oder -1 bei vollkommener Ordnung⁵⁾, *S* = 0 bei vollständiger Unordnung.

Nahordnung:⁶⁾ Bezeichnet man mit *q* die Wahrscheinlichkeit, als Nachbarn eines *A*-Atoms ein *B*-Atom zu finden, so kann man den Nahordnungsgrad σ definieren zu

$$\sigma = 2q - 1.$$

$\sigma = 1$ bei vollkommener Ordnung, $\sigma = 0$ bei vollständiger Unordnung.

Der Nahordnungsgrad einer gegebenen Anordnung der Atome ist direkt verknüpft mit der Anordnungsenergie, wenn man folgende einfache Vorstellungen über die Wechselwirkung zwischen den Atomen bildet:

I. Zu jedem Atom gelten *z*-Atome als Nachbaratome, z. B. ist also *z* = 4 im ebenen quadratischen, *z* = 6 im einfachen kubischen, *z* = 8 im kubisch-raumzentrierten, *z* = 12 im kubisch-flächenzentrierten Gitter.

II. Jedes Nachbarpaar *AA* bzw. *AB* bzw. *BB* leistet einen Beitrag *V_{AA}* bzw. *V_{AB}* bzw. *V_{BB}* zur Anordnungsenergie.

III. Eine Wechselwirkung mit „übernächsten“ Nachbarn tritt nicht auf.

Aus diesen Vorstellungen folgt leicht, daß Anordnungsenergie und Nahordnungsgrad lineare Funktionen voneinander sind. Sei *N* die Gesamtzahl der Atome, $\frac{N}{2}$ also die Zahl der *A*-Atome oder *B*-Atome allein und *q* die Wahrscheinlichkeit,

³⁾ G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. **107**, 1 (1919); W. L. Bragg u. E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London A **145**, 699 (1934); A **151**, 540 (1935); E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London A **152**, 231 (1935).

⁴⁾ C. Wagner u. W. Schottky, Z. physik. Chem. B **11**, 163 (1931); G. Borelius, Ann. Physik (5) **20**, 57 (1934); W. L. Bragg u. E. J. Williams, loc. cit.

⁵⁾ Andere Definitionsmöglichkeiten finden sich bei Wagner u. Schottky (loc. cit.) und Borelius (loc. cit.)

⁶⁾ *S* = +1, wenn alle α -Plätze von *A*-Atomen besetzt sind, also nach (1) *p* = 1 ist; *S* = -1, wenn alle α -Plätze von *B*-Atomen besetzt sind, also nach (1) *p* = 0 ist.

⁷⁾ H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc. London A **150**, 552 (1935).

neben A ein B zu finden, so ist die

$$\text{Zahl der Nachbarn } AB: \frac{N}{2} z q$$

$$\text{Zahl der Nachbarn } AA: \frac{N}{4} z (1 - q)$$

$$\text{Zahl der Nachbarn } BB: \frac{N}{4} z (1 - q).$$

Die Anordnungsenergie ergibt sich damit zu

$$\frac{N}{4} z (1 - q) (V_{AA} + V_{BB}) + \frac{N}{2} z q V_{AB} = \frac{N}{4} z (V_{AA} + V_{BB}) - \frac{N}{2} z q \left(\frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} - V_{AB} \right).$$

Hieraus folgt nach Weglassen der unwesentlichen, bei Änderung der Anordnung konstant bleibenden Größe $\frac{N}{4} z (V_{AA} + V_{BB})$ für die Anordnungsenergie E_A

$$E_A = -V \cdot \text{Anzahl der Nachbarnpaare } AB, \text{ wo } V = \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} - V_{AB}. \quad (2)$$

V ist > 0 , wenn dem geordneten Zustand die tiefste Anordnungsenergie entspricht. Mit dem Nahordnungsgrad ist die so gebildete Größe E_A verknüpft durch

$$E_A = -\frac{Nz}{4} V (1 + \sigma). \quad (3)$$

Die Beziehung (2) für die Anordnungsenergie erhält man auch, wenn die Anzahlen N_A und N_B der A -Atome und B -Atome nicht miteinander übereinstimmen. Man hat dann mit der obigen Bedeutung von q und V

$$\begin{array}{ll} N_A z q & \text{Nachbarnpaare } AB \\ \frac{1}{2} N_A z (1 - q) & \text{Nachbarnpaare } AA \\ \frac{1}{2} N_B z - \frac{1}{2} N_A z q & \text{Nachbarnpaare } BB \end{array}$$

und erhält für die Anordnungsenergie

$$-\frac{z}{2} (N_A V_{AA} + N_B V_{BB}) - N_A z q V \quad (4)$$

oder wieder nach Weglassen einer unwesentlichen Konstanten

$$E_A = -V \cdot \text{Anzahl der Nachbarnpaare } AB. \quad (2)$$

Die Anordnungsenergie erweist sich also bei Ausgang von den Vorstellungen I—III als nur von der Zahl der Nachbarnpaare AB abhängig. Damit sind die zu einer Temperatur T gehörige mittlere Anordnungsenergie $E_A(T)$ und der von der Anordnungsenergie herrührende Anteil $C_A(T)$ der spezifischen Wärme bestimmt, wenn man die Verteilungsfunktion $f(n)$ kennt, die die Anzahl der Anordnungen angibt, die n Nachbarnpaare AB enthalten. Es gelten die bekannten Beziehungen

$$\text{Gesamtzahl der Anordnungsmöglichkeiten } \sum_n f(n) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (5)$$

$$\text{Zustandssumme } Z(T) = \sum_n f(n) e^{\frac{nV}{kT}} \quad (6)$$

$$\text{Anordnungsenergie } E_A(T) = -V \frac{\sum_n n f(n) e^{\frac{nV}{kT}}}{\sum_n f(n) e^{\frac{nV}{kT}}} = -V \frac{\partial}{\partial \left(\frac{V}{kT}\right)} \log Z(T) \quad (7)$$

$$\text{Anordnungsanteil der spezifischen Wärme } C_A(T) = \frac{\partial E_A(T)}{\partial T} = \frac{V^2}{k T^2} \frac{\partial^2}{\partial \left(\frac{V}{kT}\right)^2} \log Z(T). \quad (8)$$

Wenn die Vorstellung I—III von Seite 19 ausreichen, um die in Abb. 1 dargestellte Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur zu verstehen, so muß aus den Beziehungen (5)—(8) ableitbar sein; daß die Anordnungsenergie in der Form der Abb. 2 von der Temperatur abhängt, d. h. es muß bei der Temperatur T_c eine starke Änderung der Ableitung nach der Temperatur, also fast ein Knick eintreten. Das weitere in der Abb. 2 dargestellte Verhalten der Anordnungsenergie folgt daraus, daß bei niedrigen Temperaturen in dem gewählten Fall der 1:1 = Legierung jedes A-Atom nur B-Atome als Nachbarn hat, also $\frac{Nz}{2}$ Nachbarnpaare AB auftreten, während bei hohen Temperaturen vollständig regellose Verteilung herrscht, also nur die Hälfte dieser Zahl von Nachbarnpaaren AB vorhanden ist. Die eingezeichnete Skala für den Nahordnungsgrad ergibt sich aus (3).

Die Tatsache, daß die zur Erhöhung des Ordnungsgrades nötigen Platzwechsel bei niedrigen Temperaturen nur langsam erfolgen und damit die Legierung bei Abkühlung jeweils eine höhere Anordnungsenergie (einen niedrigeren Ordnungsgrad) besitzt als ihrer Temperatur nach Abb. 2 entspricht, sei außer acht gelassen. Folgerungen aus dieser Tatsache und ihre sachgemäße Beschreibung findet man bei Bragg und Williams⁷⁾.

Die Verteilungsfunktion $f(n)$ ist nun bisher für kein ebenes oder räumliches Gitter bekannt. Man kennt sie nur für die lineare Kette

$$\dots A A B A B B B A B \dots$$

Bei dieser tritt kein Knick in der $E_A(T)$ -Kurve auf, und im folgenden soll gezeigt werden, daß auch für ebene und räumliche Gitter die Verteilungsfunktion $f(n)$ so beschaffen ist, daß die Beziehung (7) keinen Knick in der $E_A(T)$ -Kurve nach Art der Abb. 2 ergibt. Das heißt dann, daß das in den Vorstellungen I—III von Seite 19 aufgebaute Modell der Legierung nicht ausreicht, um das beobachtete Verhalten der spezifischen Wärme zu verstehen. Man wird das Modell erweitern

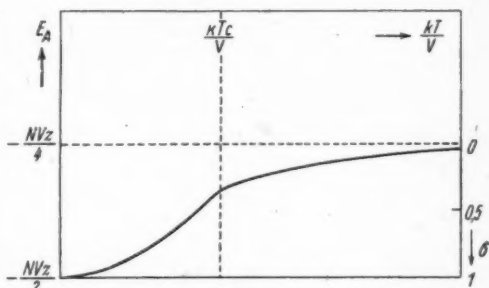


Abb. 2. Auf Grund von Abb. 1 zu erwartende Temperaturabhängigkeit der Anordnungsenergie und des Nahordnungsgrades (qualitativ)

⁷⁾ loc. cit.

müssen. Eine solche Erweiterung kann etwa in einer Form versucht werden, die das Auftreten von Leerstellen, Störstellen oder Störfächen im Gitter mit berücksichtigt, oder man kann III ändern, indem man annimmt, daß auch die Wechselwirkung mit nicht benachbarten Atomen eine Rolle spielt.

Zu diesen Aussagen steht nicht in Widerspruch, daß es unter geeigneter Einführung eines Einflusses des Fernordnungsgrades gelungen ist, den steilen Abfall der spezifischen Wärme bei der Temperatur T_c zu erklären; denn bei diesen Erklärungsversuchen geht man über das mit I—III gekennzeichnete Modell hinaus. Bragg und Williams tun dies, indem sie annehmen, daß der Zuwachs an Anordnungsenergie, der bei einem „von Ordnung zu Unordnung“ führenden Platzwechsel eines A -Atoms mit einem B -Atom, d. h. einen Übergang A auf α -Stelle, B auf β -Stelle $\rightarrow A$ auf β -Stelle, B auf α -Stelle, eintritt, vom Fernordnungsgrad S in geeigneter Form abhängt. Ebenso erhält Bethe, der zunächst vom Modell I—III ausgeht, einen Knick in der $E_A(T)$ -Kurve nur bei Einführung eines bestimmten Einflusses des Fernordnungsgrades⁸⁾.

§ 2. Die lineare Kette

Die lineare Kette aus $\frac{N}{2}$ Atomen A und $\frac{N}{2}$ Atomen B ist mehrfach behandelt worden⁹⁾. Die Ergebnisse seien hier kurz wiederholt. Man findet

$$f(2m) = 2 \binom{N/2-1}{m} \binom{N/2-1}{m-1}, \text{ wenn die Zahl } n \text{ der Nachbarnpaare } AB$$

gerade ist ($n = 2m$),

$$f(2m+1) = 2 \binom{N/2-1}{m}^2, \text{ wenn die Zahl } n \text{ der Nachbarnpaare } AB$$

ungerade ist ($n = 2m+1$).

Für die Anordnungsenergie erhält man, wenn die Zahl der Atome N groß ist

$$E_A(T) = -NV - \frac{1}{1 + e^{\frac{V}{kT}}}$$

Dieses Ergebnis ist in Abb. 3 dargestellt. Die Abbildung zeigt genau das, was nach Abb. 2 für die Nachbarnzahl $z = 2$ der linearen Kette bei großen oder kleinen

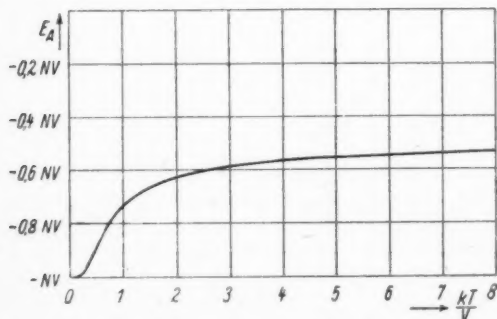


Abb. 3. Die Anordnungsenergie für die lineare Kette

Temperaturen zu erwarten ist, zwischen den Werten $E_A = -NV$ und $-\frac{1}{2}NV$ jedoch einen durchaus glatten Übergang und nicht die geringste Andeutung

⁸⁾ loc. cit. S. 563. Vgl. auch R. H. Fowler u. E. A. Guggenheimer, Proc. Roy. Soc. London A 174 189 (1940).

⁹⁾ Z. B. E. Ising, Z. Physik 31, 253 (1925); R. Becker u. W. Döring, Ferromagnetismus, Verlag Springer, Berlin 1939; H. Hartmann, Z. Naturforsch. 3a, 617 (1948).

einer Temperatur T_c , in deren unmittelbarer Nachbarschaft sich die Ableitung der $E_A(T)$ -Kurve nach der Temperatur stark ändert.

§ 3. Das quadratische Gitter von $4 \cdot 4$ Plätzen

Für ein quadratisches Gitter von $4 \cdot 4$ Plätzen wurde die Verteilungsfunktion $f(n)$ durch Abzählen bestimmt und in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Anzahl $f(n)$ der Anordnungen mit n Nachbarnpaaren AB in einem quadratischen Gitter von $4 \cdot 4$ Plätzen, die besetzt sind mit N_A -Atomen A und $N_B = 16 - N_A$ Atomen B .

$$\text{Spaltensumme} = \binom{16}{N_A} = \binom{16}{N_B}.$$

$f(n)$	Anzahl der A-Atome und B-Atome N_A und N_B								
	16 u. 0 0 u. 16	15 u. 1 1 u. 15	14 u. 2 2 u. 14	13 u. 3 3 u. 13	12 u. 4 4 u. 12	11 u. 5 5 u. 11	10 u. 6 6 u. 10	9 u. 7 7 u. 9	8 u. 8
24									2
23									—
22								4	—
21								8	16
20							2	16	36
19							16	56	80
18							48	148	192
17						8	112	296	384
16						44	272	596	814
15						136	556	1100	1360
14					12	288	864	1608	1804
13					72	516	1296	1980	2252
12					188	740	1600	2044	2320
11				6	304	868	1352	1616	1680
10				52	394	804	880	1032	1008
9				124	366	522	592	584	544
8			2	152	258	258	286	236	270
7			24	118	140	120	96	72	80
6			44	64	70	48	20	36	24
5			32	32	8	16	16	8	—
4		4	10	12	8				4
3		8	8						
2		4							
1									
0	1								
Spalten- summe	1	16	120	560	1820	4368	8008	11440	12870

Der 1:1-Legierung entspricht der Fall 8 A-Atome, 8 B-Atome, also die letzte Spalte der Tabelle. Z. B. zählt die oberste Zahl dieser Spalte die Anordnung a und die aus ihr durch Drehung um 90° hervorgehende Anordnung; die unterste Zahl dieser Spalte zählt die Anordnung b und die aus ihr durch Drehung um 90° ,

180°, 270° hervorgehenden Anordnungen

A B A B
B A B A
A B A B
B A B A

Anordnung *a* mit
 24 Nachbarnpaaren *AB*

A A B B
A A B B
A A B B
A A B B

Anordnung *b* mit
 4 Nachbarnpaaren *AB*.

Mit Tabelle 1 ist wenigstens für ein ebenes Gitter die Verteilungsfunktion $f(n)$ bekannt. Sie soll benutzt werden, um für ebene Gitter mit höherer Gesamtzahl

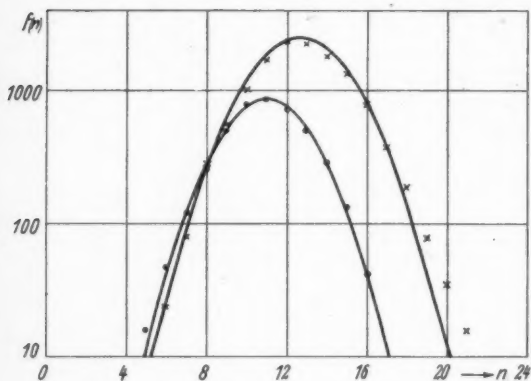


Abb. 4. Anzahl $f(n)$ der Anordnungen in einem quadratischen Gitter von $4 \cdot 4$ Plätzen, die n Nachbarnpaare *AB* enthalten. \times für 8 *A*-Atome und 8 *B*-Atome, \bullet für 5 *A*-Atome und 11 *B*-Atome oder umgekehrt. Kurven s. § 3

breiten n -Bereich einigermaßen gut wiedergaben¹⁰⁾. Dieses Ergebnis soll im folgenden Abschnitt benutzt werden.

§ 4. Die Anordnungsenergie für ebene und räumliche Gitter

a) Genäherte Berechnung für große Temperaturen

Wir untersuchen eine 1:1-Legierung mit N Atomen, also $\frac{N}{2}$ Atomen *A* und $\frac{N}{2}$ Atomen *B*. Die Zahl der Nachbarn eines Atoms sei z . Dann gilt für die mindestens und die höchstens auftretende Zahl von Nachbarnpaaren *AB*

$n_{\min} =$ Zahl der Größenordnung $N^{\frac{1}{2}}$ bzw. $N^{\frac{1}{2}}$ (ebenes bzw. räumliches Gitter)

$n_{\max} = \frac{N}{2} z -$ Zahl der Größenordnung $N^{\frac{1}{2}}$ bzw. $N^{\frac{1}{2}}$ (ebenes bzw. räumliches Gitter).

¹⁰⁾ Für den Fall $N_B = 8$ (Kreuze in Abb. 4) würde $f(n)$ noch besser durch zwei Fehlerfunktionen mit verschiedenen Exponenten wiedergegeben, wobei dann eine von ihnen für die steigenden, die andere für die fallenden $f(n)$ -Werte zu benutzen wäre ($n < 12$ bzw. $n > 12$). An den Ergebnissen der folgenden Abschnitte ändert das nichts.

Bei großen Zahlen N können $N^{\frac{1}{2}}$ bzw. $N^{\frac{1}{4}}$ vernachlässigt, also $n_{\min} = 0$, $n_{\max} = \frac{N}{2}z$ gesetzt werden. Das Maximum der Verteilungsfunktion $f(n)$ tritt bei oder in der Nähe von $\frac{N}{4}z$ auf¹¹⁾. Für $f(n)$ sei demzufolge die Fehlerfunktion

$$f(n) = D e^{-a\left(n - \frac{N}{4}z\right)^2} \quad (9)$$

angesetzt. Weiter werden in den Gln. (6) und (7) die Summen durch Integrale ersetzt. Dann ergibt sich z. B.

$$Z(T) = \int_0^{\frac{N}{2}z} D e^{-a\left(n - \frac{N}{4}z\right)^2} e^{\frac{nV}{kT}} dn \quad (10)$$

und für die Anordnungsenergie erhält man nach einiger Rechnung zunächst als Funktion von $\frac{V}{kT}$ einen Verlauf nach Abb. 5. Man findet also linearen Abfall $E_A(T) = -\frac{Nz}{4}V - V \frac{V}{2akT}$ für $\frac{V}{kT} < \frac{Nza}{2}$ und den konstanten Wert $-\frac{Nz}{2}V$ für $\frac{V}{kT} > \frac{Nza}{2}$. Der Übergang von linearem Abfall zum konstanten Wert erfolgt in einem $\frac{V}{kT}$ -Intervall der Größenordnung \sqrt{a} .

An Hand des in Abb. 5 dargestellten Ergebnisses muß man sich zunächst überlegen, daß der Anordnungsanteil der spezifischen Wärme und die Anordnungsenergie selbst für die gesamte Legierung, also alle N Atome, proportional zu N sein muß. Der Ansatz (9) für $f(n)$ führt also nur dann zu einem vernünftigen Ergebnis, wenn a proportional zu $\frac{1}{N}$, also $= \frac{b}{N}$ ist. Es wäre gut, wenn man diese Beziehung direkt, also durch Vergleich der Verteilungsfunktionen für verschiedene Gesamtzahlen N bei einem einfachen Gittertyp einsehen könnte. Man müßte dazu aber $f(n)$ z. B. für das ebene quadratische Gitter allgemein untersuchen, wozu bisher eine Ansatzmöglichkeit fehlt, oder durch Abzählen einer Tabelle nach Art der Tabelle 1 auch für andere Gesamtzahlen von Atomen, also z. B. für $N = 6 \times 6$ oder 8×8 Atome usw. aufstellen. Jedenfalls ergibt sich die Zahl b von der Größenordnung 1; denn

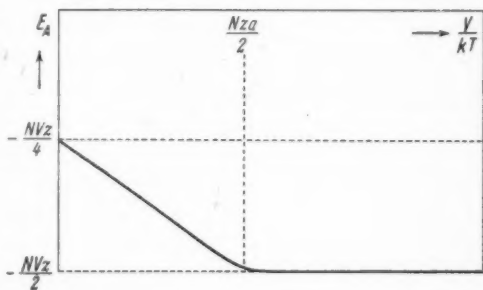


Abb. 5. Anordnungsenergie als Funktion von $\frac{V}{kT}$

¹¹⁾ In der letzten Spalte von Tabelle 1 müßte das Maximum also bei $n = 16$ liegen. Daß es sich in Wirklichkeit bei $n = 12$ befindet, liegt natürlich daran, daß bei nur $N = 16$ Atomen in einem ebenen Gitter die Zahl der Randatome die der Innenatome so stark überwiegt.

für die 16 Atome der Tabelle 1 ergab sich der Faktor a in Exponenten zu $\approx 0,1$ (s. S. 23) und damit wäre dort $b \approx 1,6^{12}$).

Man muß sich weiter darüber im klaren sein, daß der genäherte Ansatz durch die Fehlerfunktion um so schlechter ist, je kleiner die Temperatur T ist; denn dann überwiegt beim Bilden der Zustandssumme und der Anordnungsenergie der Beitrag der in der Nähe von

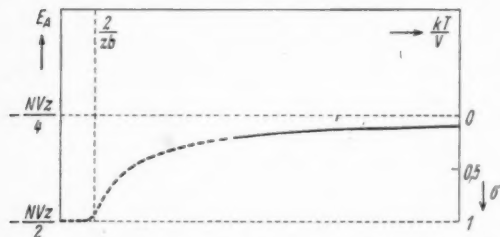


Abb. 6. Anordnungsenergie und Nahordnungsgrad als Funktion von $\frac{kT}{V}$; $E_A(T) = -\frac{NVz}{z}$ für $\frac{kT}{V} < \frac{2}{zb}$;

$$E_A(T) = -\frac{NVz}{4} - \frac{NV}{2b} \cdot \frac{V}{kT} \text{ für } \frac{kT}{V} > \frac{2}{zb}$$

an, daß $\frac{Nz}{2} - \tilde{n} > \frac{Nz}{5}$ den Bereich angibt, wo die Fehlerfunktion (9) zu einem gut brauchbaren Ergebnis führt, so heißt das, daß $\tilde{n} = \frac{Nz}{4} + \frac{V}{2akT}$ ist,

$$\frac{V}{kT} < 0,1 Nz a \quad \text{oder} \quad \frac{kT}{V} > \frac{10}{bz}. \quad (11)$$

Aus dieser Überlegung ergibt sich die Abb. 6, die jetzt die Anordnungsenergie und den Nahordnungsgrad in Abhängigkeit von $\frac{kT}{V}$ darstellt, wobei die $E_A(T)$ -Kurve in dem Gebiet $\frac{kT}{V} > \frac{10}{bz}$ ausgezogen ist, wo der gewählte Ansatz für $\tilde{f}(n)$ brauchbar sein wird.

b) Genäherte Berechnung für kleine Temperaturen

Eine für kleine Temperaturen brauchbare Beziehung für die Anordnungsenergie kann man bekommen, wenn man die Verteilungsfunktion $f(n)$ in der Nähe des maximalen $n = \frac{Nz}{2}$ untersucht, denn für kleine Temperaturen macht sich am stärksten bemerkbar, daß die Anordnungen mit großem n mit dem stärksten Gewicht, nämlich proportional $e^{\frac{V}{kT}}$ in die Zustandssumme eingehen. Wir gehen aus von den beiden Anordnungen bester Ordnung mit $\frac{Nz}{2}$ Nachbarnpaaren AB .

¹²⁾ Natürlich wird sich b bei einem Vergleich verschiedener Gittertypen als auch von der Nachbarnzahl z abhängig erweisen.

Vertauscht man in einer solchen Anordnung ein A mit einem B , so bleiben nur $\frac{Nz}{2} - 2z$ Nachbarnpaare AB . Da man jedes A mit jedem B vertauschen kann, hat man $f(n) = 2 \binom{N/2}{1}^2$ Anordnungsmöglichkeiten zu diesem $n = \frac{Nz}{2} - 2z$. Verwandelt man in einer der beiden Anordnungen bester Ordnung zwei A in B und zwei B in A , so bleiben $n = \frac{Nz}{2} - 4z$ Nachbarnpaare AB mit $f(n) = 2 \binom{N/2}{2}^2$. Allgemein ergibt sich also bei Überführung von j Atomen A in B und umgekehrt

$$n = \frac{Nz}{2} - 2zj \quad \text{mit} \quad f(n) = 2 \binom{N/2}{j}^2, \quad \text{wobei} \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (12)$$

Bei dieser Überlegung ist allerdings außer Acht gelassen, daß die A und B , die miteinander vertauscht werden, Nachbarn sein können. Die dadurch in (12) falsch berücksichtigten Fälle sind aber größenordnungsmäßig N -mal seltener als die richtig berücksichtigten Fälle. Z. B. bekommt man, wenn ein A mit einem benachbarten B vertauscht wird, $n = \frac{Nz}{2} - (2z - 2)$ Nachbarnpaare AB und dafür $f(n) = Nz^{13}$, während die Vertauschung eines A mit einem nicht benachbarten B zu $n = \frac{Nz}{2} - 2z$ mit $f(n) = N \binom{N}{2} - z$ führt. Wenn N sehr groß ist, entsteht kein wesentlicher Fehler, wenn man die Vertauschungen eines A mit einem benachbarten oder nicht benachbarten B zusammenfaßt und entsprechend (12) $n = \frac{Nz}{2} - 2z$ mit $f(n) = \frac{N^2}{2}$ schreibt. Wenn allerdings die Zahl j der Überführungen von A in B und umgekehrt groß wird, sind schließlich die Fälle, in denen bei diesen Überführungen benachbarte A und B beteiligt sind, genau so häufig wie die Fälle, in denen keine benachbarten A und B auftreten. Man wird also (12) nur bis zu einem j_{\max} benutzen können, wobei j_{\max} etwa $= \frac{N}{10z}$ gewählt werden kann. Schreiben wir trotzdem für die Zustandssummen entsprechend (12)

$$Z(T) = 2 e^{\frac{Nz}{2} \frac{v}{kT}} \sum_{j=0}^{N/2} \binom{N/2}{j}^2 e^{-2jz \frac{v}{kT}} \quad (13)$$

erstrecken diese Summen also über j_{\max} hinaus, so kann das nur dann zu einem vernünftigen Ergebnis führen, wenn für die zu großen j der Faktor $e^{-2jz \frac{v}{kT}}$ genügend klein ist. Damit ergibt sich als Bedingung für die Brauchbarkeit von (13) etwa

$$\binom{N/2}{j_{\max}}^2 e^{-2j_{\max}z \frac{v}{kT}} < 1, \quad \text{also} \quad \left(\frac{N/2}{N/10z}\right)^2 e^{-\frac{N}{5} \frac{v}{kT}} < 1.$$

¹³⁾ Eines der $\frac{N}{2}$ A -Atome kann mit einem seiner z Nachbarn B vertauscht werden, das sind $\frac{N}{2}z$ Möglichkeiten. Da das in beiden bestgeordneten Anordnungen geschehen kann, also $2 \frac{N}{2}z = Nz$ Möglichkeiten.

Das heißt

$$\frac{V}{kT} > \frac{10}{N} \log \left(\frac{N/2}{N/10z} \right)^2 \approx \frac{10}{N} \frac{N}{10z} (1 + \log 5z).$$

Der Ansatz (13) ist also brauchbar für kleine Temperaturen, nämlich etwa für

$$\frac{kT}{V} < \frac{z}{1 + \log 5z}. \quad (14)$$

Nachdem so eine Grenze für die Benutzbarkeit von (13) bestimmt ist, kann man aus (13) die Anordnungsenergie berechnen. Die Rechnung folgt dem bei Behandlung der linearen Kette üblichen Verfahren und ergibt

$$E_A(T) = -\frac{NzV}{2} \mathfrak{I}_8 \frac{zV}{2kT}. \quad (15)$$

c) Die Anordnungsenergie für das quadratische Gitter von 4·4 Atomen

Unter Benutzung der $f(n)$ -Werte in der letzten Spalte der Tabelle 1 wurde für das quadratische Gitter von 4·4 Atomen die Anordnungsenergie bestimmt und in Abb. 7 aufgezeichnet. Für kleine Temperaturen ergibt sich der tiefste Wert von -24 V, bei großen Temperaturen nähert sich $E_A(T)$ asymptotisch dem Wert $-12,8$ V.

Wir vergleichen die $E_A(T)$ -Kurve mit den in den beiden letzten Abschnitten abgeleiteten Näherungsformeln¹⁴⁾. Dabei wird $N = 16$ gesetzt, $b = 1,6$ (s. S. 26) und $z = 3$, weil die mittlere Zahl von Nachbarn bei 4·4 Atomen nur $z = 3$ ist. Aus den Gleichungen in der Unterschrift der Abb. 6 liest man ab

$$E_A(T) = E_A(T = \infty) - \frac{V \cdot 16}{2 \cdot 1,6} \frac{1}{kT} = -12,8 V - \frac{5V}{V}.$$

Das gibt die Näherungskurve *a* in Abb. 7. Aus (15) entnimmt man

$$E_A(T) = -\frac{16 \cdot 3 \cdot V}{2} \mathfrak{I}_8 \frac{3V}{2kT} = -24 V \mathfrak{I}_8 \frac{1,5V}{kT}.$$

¹⁴⁾ Also auch mit den Näherungsformeln von Abschnitt b, obgleich für deren Gültigkeit auf Grund ihrer Ableitung eine hohe Gesamtzahl von Atomen erforderlich ist.

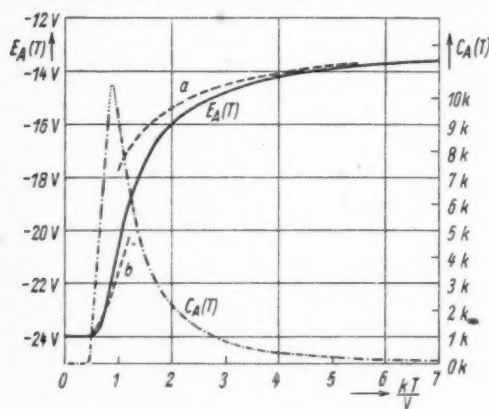


Abb. 7. Anordnungsenergie $E_A(T)$ und Anordnungsanteil der spezifischen Wärme $C_A(T)$ für ein quadratisches Gitter von 4·4 Plätzen mit 8 A-Atomen und 8 B-Atomen

Dami
in der
erwar

Man l
Absch

In
Befun
Wärm
der sp
rechts
Grad
Abb.
scharf
daß s
Seite

Mi
wiede
und z
ungef
Näher
Näher
es lieg
„glatt
Die A
zeiger
kennz
der sp

Be
zur W
als N
Theor
barn
Dazu
Atom
parall

¹⁵⁾
stimm
getrag
¹⁶⁾

Damit erhält man die Näherungskurve b in Abb. 7. Beide Näherungskurven geben in der Tat die $E_A(T)$ -Kurve gut wieder in dem Temperaturbereich, in dem das erwartet werden kann, nämlich

$$\text{Kurve } a \text{ für } \frac{kT}{V} > \frac{10}{1,6 \cdot 3} \approx 2 \quad \text{nach (11)}$$

$$\text{Kurve } b \text{ für } \frac{kT}{V} < \frac{3}{1 + \log 15} \approx 0,8 \text{ nach (14).}$$

Man kann dieses Ergebnis als Hinweis dazu ansehen, daß die in den beiden letzten Abschnitten gefundenen Näherungen vernünftig sind.

In Abb. 7 zeigt sich nun keine Ähnlichkeit zu der nach dem experimentellen Befund zu erwartenden Abb. 2. Entsprechend ergibt sich auch für die spezifische Wärme nicht der experimentell bestimmte Verlauf (Abb. 1). Der Anordnungsanteil der spezifischen Wärme ist in Abb. 7 mit eingetragen¹⁵⁾. Die Kurve gibt (mit den rechts stehenden Ordinaten) die der gesamten Anordnung von 16 Atomen pro Grad Erwärmung zuzuführende Anordnungsenergie. Bei einem Vergleich von Abb. 7 und Abb. 1 findet man, daß die $c_A(T)$ -Kurve der Abb. 7 ein viel weniger scharfes Maximum zeigt als die experimentell bestimmte Kurve der Abb. 1 und daß sie im Gegensatz zu Abb. 1 den steileren Anstieg zum Maximum auf der Seite der kleineren Temperaturen zeigt.

Mit ziemlicher Sicherheit kann man schließen, daß sich die gleichen Aussagen wieder ergeben werden, wenn man zu anderen ebenen oder räumlichen Gitterarten und zu einer großen Atomzahl N übergeht. Man wird in jedem Falle wieder einen ungefähr Abb. 4 entsprechenden Verlauf der Werte $f(n)$ erhalten. Die beiden Näherungen (Abschn. 4a und 4b) werden wieder gelten, damit werden sich wieder Näherungskurven nach Art der Kurven a und b in Abb. 7 für $E_A(T)$ ergeben, und es liegt kein Grund vor, daran zu zweifeln, daß die $E_A(T)$ -Kurve selbst einen „glatten“ Übergang von der einen Näherungskurve zur anderen zeigen wird. Die Anordnungsenergie wird also immer einen Verlauf ungefähr nach Abb. 7 zeigen. Man muß also den Schluß ziehen, daß das durch die Vorstellungen I—III gekennzeichnete Modell einer Legierung zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme (Abb. 1) nicht ausreicht.

§ 5. Zur Weißschen Theorie des Ferromagnetismus

Becker und Döring zeigen in ihrem Buche¹⁶⁾, daß man in einfacher Weise zur Weißschen Theorie kommen kann, wenn in einem Ferromagneten alle Atome als Nachbarn voneinander gelten. Wir wollen zeigen, daß man die Weißsche Theorie ebenso einfach bekommt, wenn nur die wirklichen Nachbarn als Nachbarn gelten, die Nachbarnzahl z also 4, 6, 8, 12 ist für die einfachen Gittertypen. Dazu seien wie üblich die Vorstellungen I—III umgedeutet: Die Momente der A -Atome seien zum äußeren Feld antiparallel, die der B -Atome zum äußeren Feld parallel. Jedes Atom kann jetzt A oder B sein. Die Anzahlen N_A und N_B der

¹⁵⁾ Er wurde nicht berechnet, sondern durch Differentiation der $E_A(T)$ -Kurve bestimmt. Die Höhe des Maximums ist aus diesem Grunde unsicher und punktiert eingetragen.

¹⁶⁾ loc. cit. S. 40.

A -Atome und B -Atome sind also nicht mehr konstant; nur ihre Summe $N_A + N_B$ bleibt konstant $= N$. Für jedes Atom gelten z Atome als Nachbaratome. Jedes Nachbarnpaar liefert zur Anordnungsenergie den Beitrag $V_{AA} = V_{BB}$ (hiergleich) oder V_{AB} . Die Anordnungsenergie ergibt sich dann nach (4) zu

$$\frac{z}{2} N V_{AA} + N_A z q V,$$

wo jetzt $V = V_{AB} - V_{AA}$ gesetzt und damit positiv ist (V entspricht dem A von Becker-Döring), oder wieder nach Weglassen des konstanten und damit unwesentlichen ersten Summanden

$$E_A = V \cdot \text{Anzahl der Nachbarnpaare } AB = Vn.$$

Die Energie E_H gegenüber dem äußeren Feld H ist

$$E_H = -pH(N_B - N_A) = -pH(2N_B - N)$$

(p = Moment der Atome). Die Zahlen n und N_B bestimmen also die Energie jeder Anordnung. Ist $f(n, N_B)$ die Anzahl der Anordnungen, die n Nachbarnpaare AB , d. h. n -mal benachbarte einander entgegengesetzte Momente und N_B dem äußeren Feld parallele Momente enthalten, so ist die Wahrscheinlichkeit $W(n, N_B)$ für das Auftreten einer solchen Anordnung (16) $W(n, N_B) = \frac{p^u (2N_B - N)^v - n^x}{\text{const} \cdot f(n, N_B) e^{\frac{kT}{pH}}}$. Ist $f(n, N_B)$ bekannt, so bekommt man die zu einer gegebenen Feldstärke H und einer gegebenen Temperatur T gehörigen Werte von n und N_B aus der Forderung, daß W (16) für diese Werte sein Maximum annehmen muß, also aus

$$\frac{\partial \log f}{\partial N_B} + \frac{2pH}{kT} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \log f}{\partial n} - \frac{V}{kT} = 0. \quad (17)$$

Die Zahlen $f(n, N_B)$ sind für das ebene Gitter von $4 \cdot 4$ Atome in Tabelle 1 bestimmt worden, und man kann versuchen, von dieser Tabelle ausgehend einen allgemeinen Ansatz für $f(n, N_B)$ zu finden. Für die Spalten von Tabelle 1, d. h. für $f(n, N_B)$ bei konstantem N_B wurde schon ein brauchbarer Ansatz gefunden in der Form

$$f(n, N_B) = C e^{-a(n-n_0)^2} \quad N_B = \text{const.} \quad (18)$$

Dabei können C , a und n_0 noch von N_B abhängen. Die Lage der maximalen $f(n, N_B)$ bei konstantem N_B , d. h. das maximale $f(n, N_B)$ in den einzelnen Spalten der Tabelle 1 legt für n_0 den Ansatz nahe

$$n_0 = \frac{z}{N} N_B (N - N_B). \quad (19)$$

Vergleicht man nämlich mit der Tabelle, so findet man mit $z = 4$, $N = 16$

N_B	16	15	14	13	12	11	10	9	8
n_0 nach (19)	0	$3\frac{1}{4}$	7	$9\frac{1}{4}$	12	$13\frac{1}{4}$	15	$15\frac{3}{4}$	16
n_0 nach Tabelle ungefähr bei	0	3	6	8	10	11	12	12	12

Die Gl. (19) ist also ein gut brauchbarer Ansatz; denn man muß ja berücksichtigen, daß (19) einen Ansatz für große N darstellen soll, der zu $n_0 \approx \frac{Nz}{4}$ für $N_B = \frac{N}{2}$ führen muß, während in der Tabelle n_0 für $N_B = \frac{N}{2} = 8$ nur bei $n_0 = 12$ statt bei $\frac{Nz}{4} = 16$ liegt, weil in dem Gitter von $4 \cdot 4$ Atomen der Rand zu stark überwiegt¹¹⁾.

Für den Faktor a im Exponenten von (18) ergab sich eine Abhängigkeit von N_B , nämlich $a = 0,1$ für $N_B = 8$, $a = 0,12$ für $N_B = 5$ oder 11. Um zu einem möglichst einfachen Ansatz zu kommen, sei jedoch a als unabhängig von N_B , also als Konstante angesetzt. Zur Bestimmung von C ist dann zu berücksichtigen, daß

$$\sum_n f(n, N_B) = \binom{N}{N_B} \quad \text{also} \quad C \sum_n e^{-a \left(n - \frac{z}{N} N_B (N - N_B) \right)^2} = \binom{N}{N_B}$$

sein muß. Wenn N und N_B sehr groß sind, kann die Summe als Integral behandelt und dieses von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckt werden. Dann ergibt sich, daß C proportional zu $\binom{N}{N_B}$ gesetzt werden muß (da ja a als unabhängig von N_B gewählt wurde). Also ergibt sich schließlich

$$f(n, N_B) = \text{const} \cdot \binom{N}{N_B} e^{-a \left(n - \frac{z}{N} N_B (N - N_B) \right)^2} \quad (20)$$

Dieser einfache Ansatz für $f(n, N_B)$, der über mancherlei Vernachlässigungen gewonnen wurde und von dem deshalb eigentlich nur gesagt werden kann, daß er das Verhalten der Funktion $f(n, N_B)$ qualitativ richtig wiedergibt, genügt nun schon, die Formeln der Weißschen Theorie abzuleiten. Die Ableitung verläuft dabei vollständig analog der Rechnung von Becker und Döring. Aus (17) folgen mit (20) und unter Benutzung von

$$\frac{\partial}{\partial N_B} \log \binom{N}{N_B} \approx \log \frac{N - N_B}{N_B}$$

die beiden Gleichungen

$$\begin{aligned} \log \frac{N - N_B}{N_B} + 2a \left\{ n - \frac{z}{N} N_B (N - N_B) \right\} \frac{z}{N} (N - 2N_B) + \frac{2pH}{kT} &= 0 \\ -2a \left\{ n - \frac{z}{N} N_B (N - N_B) \right\} - \frac{V}{kT} &= 0. \end{aligned}$$

Setzen wir die zweite Gleichung in die erste ein

$$\frac{N - N_B}{N_B} = \frac{N}{N_B} - 1 = e^{-\left\{ -\frac{z}{N} \frac{V}{kT} (N - 2N_B) + \frac{2pH}{kT} \right\}}$$

und berücksichtigt, daß der Quotient

$$\frac{\text{Magnetisierung}}{\text{Sättigungsmagnetisierung}} = \frac{J}{J_s} = \frac{N_B - N_A}{N} = 2 \frac{N_B}{N} - 1$$

ist, so folgt

$$\frac{J}{J_s} = \frac{2}{1 + e^{-\left\{ -\frac{z}{N} \frac{V}{kT} (N - 2N_B) + 2 \frac{pH}{kT} \right\}}} - 1 = \mathfrak{I}g \left\{ \frac{pH}{kT} - \frac{zV}{kT} \frac{N - 2N_B}{2N} \right\}$$

$$\frac{J}{J_s} = \mathfrak{I}g \left\{ \frac{pH}{kT} + \frac{zV}{2kT} \frac{J}{J_s} \right\}.$$

Mit der Abkürzung, $W = \frac{zV}{2pJ_s}$, erhält man den bekannten Ansatz von Weiß

$$\frac{J}{J_s} = \mathfrak{I}g \frac{p}{kT} (H + WJ).$$

Leipzig, Institut für theoretische Physik.

(Bei der Redaktion eingegangen am 24. Oktober 1949.)

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Abbildung nichtabsorbierender Objekte

Von Hans Wolter

(Mit 12 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Die Abbildung von Phasengittern und einzelnen Phasenstreifen mit dem Phasenkontrastverfahren, mehreren Dunkelfeldverfahren, dem Toeplerschen und dem Gegenfeldschlierenverfahren wird theoretisch und experimentell auf Objekttreue untersucht. An Aufnahmen bekannter und sehr einfacher Objekte (Zaponlackstreifen rechteckigen Querschnitts) und durch theoretische Kurven werden die von den Verfahren, insbesondere auch dem Phasenkontrastverfahren vorgetäuschten Strukturen veranschaulicht.

1. Einleitung

Seit Zernike das Phasenkontrastverfahren¹⁾ zur Beobachtung nicht absorbierender — also bei gewöhnlicher Abbildung unsichtbarer — Objekte schuf, sind die großen Vorzüge dieses Verfahrens in vielen Veröffentlichungen dargelegt worden. Dabei wurde der Eindruck erweckt, als gäbe das Verfahren die Objekte völlig treu wieder, und die aus Phasenkontrastbeobachtungen gewonnenen Daten und Strukturbilder galten als unbedingt zuverlässig.

Daß dieses nicht der Fall ist, bemerkte Verfasser zuerst an Aufnahmen von Erythrocyten in der grundlegenden Arbeit von Köhler und Loos²⁾; die Autoren hatten aus den Aufnahmen geschlossen, daß die Durchmesser der Erythrocyten 10 bis 15% kleiner seien, als es im Hellfeld erschien. Das stand im Widerspruch zu eigenen Beugungsmessungen und machte es wahrscheinlich, daß auch Phasenkontrastbeobachtungen gelegentlich zu falschen Werten führen können. Weitere Aufnahmen verschiedener Autoren und schließlich die eigenen mikroskopischen Messungen zeigten, daß eine kritische Deutung der Phasenkontrastbilder nötig ist.

Um dafür eine sichere Grundlage zu gewinnen, stellte Verfasser genau bekannte künstliche Objekte her und untersuchte die verschiedenen Abbildungsverfahren daran auf Objekttreue. Die vorliegende Arbeit gibt den experimentellen Befund und die Ergebnisse einer entsprechenden theoretischen Behandlung des Problems, soweit es sich um Objekte rechteckigen Querschnitts handelt; Objekte anderer Gestalt — insbesondere die sehr wichtigen zylindrischen — wurden analog untersucht; doch empfahl sich eine getrennte Veröffentlichung.

¹⁾ Zernike, *Physica* 1, 689 (1934).

²⁾ A. Köhler u. W. Loos, *Naturwiss.* 29, 51 (1941).

Diese Arbeit stellt also eine Weiterführung der von Zernike und C. u. E. Menzel²⁾ in Angriff genommenen Untersuchungen dar. Wenn hier zum ersten Male von Mängeln des Phasenkontrastverfahrens die Rede ist, so soll das Ansehen des Verfahrens dadurch nicht geschmälert sondern seiner erfolgreichen Anwendung ein — wenn auch nur bescheidener — Dienst erwiesen werden.

2. Abbildung periodischer Objekte, speziell Gitter

a) Gemeinsame Züge der Verfahren zur Abbildung nichtabsorbierender Objekte

Lebende ungefärbte Bakterien, Chromosomen und Zellen, ferner Kristalle in ihrer Mutterlauge, Luftschlieren, Schlieren in Gläsern, Mängel von Planparallel-

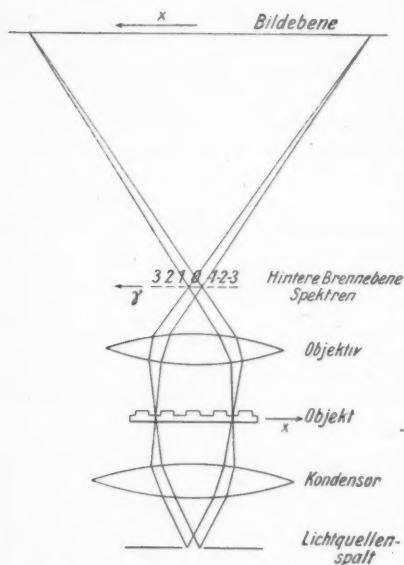


Abb. 1. Strahlengang im Mikroskop

platten oder anderen optischen Hilfsmitteln — kurz alle Objekte, die nur die Phase und nicht die Intensität des hindurchtretenden (oder reflektierten) Lichtes anders behandeln, als ihre Umgebung es tut, sind in einem durch ideale optische Abbildung entstehenden Bilde für unser Auge unsichtbar. Mehrere Methoden, sie sichtbar zu machen (Dunkelfeldverfahren, Schlierenverfahren, Phasenkontrastverfahren), greifen verändernd in den Strahlengang ein, und zwar dort, wo das Bild der Lichtquelle oder des als solche wirkenden Lichtquellendiaphragmas durch die abbildenden Mittel erzeugt wird.

Im Mikroskop (siehe Abb. 1!) liegt das Lichtquellendiaphragma (die Beleuchtungsblende) in der unteren Brennebene des Kondensors und sein Bild daher in der oberen Brennebene des Objektivs. Ungestört ist dieses Bild freilich nur so lange, wie kein Objekt auf dem Objektisch liegt. Wird beispielsweise ein Gitter als

Objekt betrachtet und benutzt man als Lichtquellendiaphragma einen linearen Spalt (um der Einfachheit willen wählen wir diesen Fall hier vorzugsweise), so entstehen in der hinteren Brennebene des Objektivs die elementar bekannten Gitterspektren. Können alle Spektren sich ungehindert auswirken, so interferieren die von ihnen ausgehenden Wellen auf der Beobachtungsebene gerade so miteinander, daß dort ein getreues Bild des Objektgitters entsteht. Greifen wir aber in die Spektren verändernd ein, so können wir das Bild selbst ändern und z. B. von einem an sich unsichtbaren Gitter (das etwa in eine dünne Zaponlack-schicht auf Glas eingeschnitten sei) ein Bild erzeugen, das im Gegensatz zum ungestörten Bild Helligkeitsunterschiede aufweist und durch sie Aufschluß über das Objekt in höherem Maße gibt, als das ideale Bild es kann. Die verschiedenen Ver-

²⁾ E. u. C. Menzel, Optik 4, 22 (1948).

fahren, die wir hier untersuchen wollen, unterscheiden sich nur durch die Art des Eingriffs in die Spektren; eine theoretische Untersuchung ihrer Wirkungsweise muß von dem Zusammenhange zwischen Spektren und resultierendem Bild ausgehen.

b) Zusammenhang zwischen periodischen Objekten und ihren Spektren

Die Beleuchtungsblende sei ein enger linearer Spalt; das Objekt sei eindimensional, zeige also in einer zur Spaltrichtung parallelen Koordinatenrichtung keine Änderungen. In der dazu senkrechten Koordinatenrichtung sei die Wirkung des Objekts auf das Licht durch die komplexe Funktion $O(x)$ beschrieben. Diese „Objektfunktion“ gebe die Lichterregung in einer Ebene unmittelbar hinter dem Objekt nach Amplitude und Phase; sie sei in diesem Paragraphen als periodisch mit der Periodenlänge g vorausgesetzt. Die „Bildfunktion“ $B(x)$ (Lichterregung in der Bildebene) ist mit der Objektfunktion $O(x)$ identisch, wenn wir Orientierung und Maßstab der x -Koordinate im Bilde entsprechend wählen. Die diskreten Spektren E_n ($n = \dots -2, -1, 0, 1, 2, \dots$) in der hinteren Brennebene stehen dann mit $O(x)$ und $B(x)$ in der einfachen Beziehung der Fourierreihe zu ihren Koeffizienten

$$E_n = \frac{1}{g} \int_{-\frac{g}{2}}^{+\frac{g}{2}} O(x) e^{-2\pi i n \frac{x}{g}} dx \quad (1)$$

$$B(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n e^{2\pi i n \frac{x}{g}}; \quad (2)$$

das folgt elementar aus den bekannten Gesetzen der Beugung für den idealisierten Fall, daß Objekt und Spektren unbegrenzt seien, ferner alle auftretenden „Strahlen“ kleine Winkel α mit der optischen Achse bilden und der Abstand der hinteren Brennebene vom Bilde groß genug sei. Die durch Abweichung von diesem Ideale auftretenden Modifikationen interessieren für die Klärung prinzipieller Fragen zu den hier in Rede stehenden Verfahren nicht.

Das Spektrum nullter Ordnung

$$E_0 = \frac{1}{g} \int_{-\frac{g}{2}}^{+\frac{g}{2}} O(x) dx \quad (3)$$

hat eine besonders einfache Bedeutung; es ist der Mittelwert der Objektfunktion $O(x)$.

Ist das Objekt speziell ein „Phasengitter“, besteht es also z. B. aus durchsichtigen Zaponlackstreifen auf einer Glasplatte, und hat die Objektfunktion hinter den Streifen den Wert O_1 und hinter den Zwischenräumen den Wert O_2 , so ist das Spektrum nullter Ordnung E_0 der Schwerpunkt der beiden Punkte O_1 und O_2 in der Gaußschen Zahlenebene; dabei ist jedem Punkte ein „Gewicht“

entsprechend der Breite des zugehörigen Streifens bzw. Zwischenraums im Objekt zu erteilen. Wegen der vollständigen Durchlässigkeit der Zaponlackstreifen haben die zu O_1 und O_2 gehörigen komplexen Vektoren zwar verschiedene Richtung, aber gleiche Länge (siehe Abb. 2). Der Schwerpunkt E_0 liegt auf der Verbindungslinie und näher an O_2 , wenn die Zwischenräume breiter als die Gitterstreifen sind.

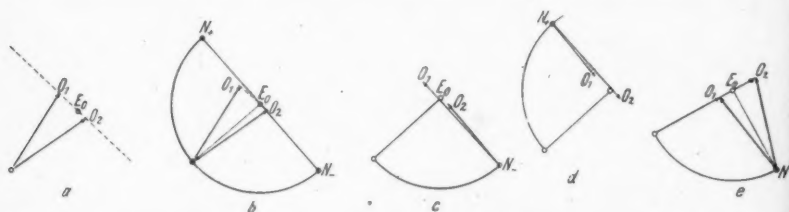


Abb. 2. Lichtvektoren im Bilde eines Gitters, O_1 für die Gitterstreifen, O_2 für die Zwischenräume. E_0 = Spektrum nullter Ordnung (Mittelwert).

- a) für ein Phasengitter
- b) Schwenkung des Spektrums nullter Ordnung um 90° bei dem Phasenkontrastverfahren
- c) Lichtvektoren bei negativem Phasenkontrast
- d) Lichtvektoren bei positivem Phasenkontrast
- e) Dasselbe für ein Amplitudengitter

c) Strenges Dunkelfeldverfahren bei Gittern

Diese gegenseitige Lage zeigt nun, wie aus dem Idealbild ein Bild erzeugt werden kann, in dem sich die Streifen von den Zwischenräumen in der Helligkeit unterscheiden. Entfernen wir nämlich beispielsweise das Spektrum nullter Ordnung aus dem Lichte, indem wir es durch einen dünnen Draht in der hinteren Brennebene des Objektivs verdecken, — wir nennen das „strenges Dunkelfeldverfahren“ —, so geht die neue Bildfunktion nach Gl. (2) aus $O(x)$ durch Subtraktion von E_0 hervor

$$B_{SD}(x) = O(x) - E_0. \quad (4)$$

Gleichwertig ist in Abb. 2 eine Verlegung des Nullpunktes nach E_0 ; die Vektoren E_0O_1 bzw. E_0O_2 stellen also die Amplitude des Lichtes im neuen Bilde dar und unterscheiden sich in ihrer Länge, wenn Streifen und Zwischenräume verschiedene Breite haben. Der schmalere Teil wird jeweils heller als der breitere dargestellt.

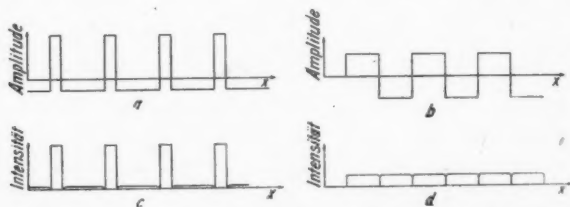


Abb. 3. Amplituden (oben) und Intensitäten (unten) bei strengem Dunkelfeldverfahren, links für ein Gitter aus schmalen Streifen und breiten Zwischenräumen, rechts bei gleicher Breite der Streifen und Zwischenräume

bjekt
haben
aber
ungs-
sind,



r die

hren

eußt
keit
Ord-
eren
ver-
tion

(4)

Vek-
dar
ver-
tere

ren,
her

rec

La

Zv

ve

sch

sch

set

vo

In

rä

zu

st

of

da

au

gi

ve

de

m

sc

da

ge

ve

La

sc

n

O

ke

ih

ri

es

un

gi

ne

li

u

Experimentell wird das belegt durch die strenge Dunkelfeldaufnahme Abb. 6b rechts, in der die Zaponlackstreifen⁴⁾ hell auf dunklem Grunde erscheinen.

Leider kann nicht allgemein entschieden werden, was Zwischenräume oder Lackstreifen sind. Auch versagt die Methode bei gleicher Breite der Streifen und Zwischenräume. Dann liegt E_0 in der Mitte der Strecke O_1O_2 , und die Bildfunktion verläuft nach Abb. 3c statt nach 3a. Die Intensität (Abb. 3d) zeigt keine Unterschiede mehr bis auf die Nullstellen an den Kanten, die auch nur unmerklich schmal wären, wenn nicht in der Praxis Abweichungen von den strengen Voraussetzungen stets eine Verbreiterung ergäben.

Dieses Verhalten steht zwar im Widerspruch zu den landläufigen Vorstellungen vom Dunkelfeldverfahren, wird aber durch den experimentellen Befund bestätigt. In der Aufnahme 6b links eines Gitters mit gleich breiten Streifen und Zwischenräumen sind nur dort ausnahmsweise einige Streifen dunkler, die zufällig etwas zu breit geraten waren.

Ob ein Phasengitter oder ein „Amplitudengitter“ aus undurchsichtigen Lackstreifen vorliegt, ist nach Abb. 2 für den Erfolg des strengen Dunkelfeldverfahrens offenbar gleichgültig; denn nur die Länge der Strecke O_1O_2 und die Lage von E_0 darauf (d. h. die relative Breite der Streifen zu den Zwischenräumen) wirken sich aus. Abb. 6b zeigt ganz links die strenge Dunkelfeldaufnahme eines Amplitudengitters; Abb. 6a gibt dasselbe Objekt im Hellfeld.

d) Strenges Phasenkontrastverfahren bei Gittern

Der weiter oben genannte Nachteil des strengen Dunkelfeldverfahrens würde vermieden, wenn der Nullpunkt nicht nach E_0 sondern etwa nach einem Punkte der Geraden O_1O_2 außerhalb der Strecke O_1O_2 verlegt werden könnte; denn dann müßten Phasenunterschiede zwischen O_1 und O_2 sich stets in Intensitätsunterschieden auswirken. Man müßte zur näherungsweisen Durchführung dieses Planes das Spektrum nullter Ordnung zunächst entfernen und dann um 90° phasengedreht wieder hinzufügen. Der Nullpunkt würde dann nach N_+ oder N_- (Abb. 2b) verlegt und die von dort nach O_1 und O_2 gezogenen Vektoren würden sich in der Länge, die Zwischenräume und Streifen im Bilde also in ihrer Intensität unterscheiden — gleichgültig wie breit jeweils Streifen oder Zwischenräume wären.

Dieses Programm trifft das Wesen des Phasenkontrastverfahrens nach Zernike; bei ihm liegt in der hinteren Brennebene des Objektivs eine Platte, die am Orte des Spektrums nullter Ordnung einen zum Bilde des Lichtquellendiaphragmas kongruenten Phasenstreifen (Lack oder Rille in einer Lackschicht) trägt und durch ihn das Spektrum nullter Ordnung um 90° phasendrehet. Mit einer solchen Vorrichtung aufgenommene Bilder unsichtbarer Zaponlackgitter zeigt die Abb. 6c; es sind die gleichen Gitter, die darüber mit dem strengen Dunkelfeldverfahren und unter a im gewöhnlichen Hellfeld photographiert waren.

Abb. 6c zeigt links zum Vergleich wieder ein Stückchen eines Amplitudengitters, bei dem der Lack undurchsichtig war. Während dieses im Hellfeld 6a natürlich besonders gut abgebildet wird, ist es im Phasenkontrastbilde unkenntlich. Das ist zwangsläufig; denn nach Abb. 2e werden aus reinen Amplitudenunterschieden durch das Phasenkontrastverfahren fast reine Phasenunterschiede.

⁴⁾ Technische Daten wurden in den Anhang verwiesen.

Ob die Lackstreifen eines Phasengitters dunkel auf hellem Grunde (sogenanntes positives Phasenkontrastverfahren) oder hell auf dunklem Grunde (negatives P -Verfahren) erscheinen sollen, kann bei der Herstellung des für die hintere Brennebene des Objektivs bestimmten Zernike-Phasenplättchens frei gewählt werden. Dreht der Phasenstreifen (siehe Abb. 2) das Licht um 90° voraus, so wird der Nullpunkt nach N_- verlegt und der zu den Zwischenräumen gehörige Pfeil N_{-O_2} wird der kürzere, d. h. es resultiert der negative Phasenkontrast; dreht der Zernike-Streifen um 90° zurück (das Zernike-Plättchen besteht dann z. B. aus einer Lackschicht mit einer Rille am Orte des Spektrums nullter Ordnung), so wird der Nullpunkt nach N_+ verlegt, und der zu den Streifen gehörige Pfeil N_{+O_1} ist nun der kürzere, wir haben also positiven Phasenkontrast.

Das Verfahren ist offenbar darauf angewiesen, daß O_1 und O_2 nicht allzu weit voneinander entfernt sind. Würden sich O_1 und O_2 um 180° in Phase voneinander unterscheiden, so würde das Phasenkontrastverfahren keine Amplitudenunterschiede mehr bewirken. Für dünnste Objekte eignet sich das Verfahren sehr gut, wenn auch freilich bei abnehmender Dicke die Helligkeitsunterschiede im Bilde schließlich entsprechend abnehmen.

Für dünnste Objekte kann das Verhältnis der Helligkeiten kontrastreicher gestaltet werden, wenn das Spektrum nullter Ordnung nicht nur phasengedreht sondern auch in geeignetem Maße geschwächt wird, so daß der neue Nullpunkt (Abb. 2) von N_+ oder N_- näher an einen der Punkte O_1 oder O_2 herangerückt wird. Bei der zu den Aufnahmen 6c benutzten Vorrichtung war der Phasenstreifen des Zernike-Plättchens mit Tusche etwas angefärbt worden; das erleichterte zugleich sehr wesentlich die Justierung, da der Phasenstreifen natürlich sehr genau mit dem Bilde des Lichtquellendiaphragmas zur Deckung gebracht werden muß.

Freilich richtet sich die wünschenswerte Schwächung des Spektrums nullter Ordnung ersichtlich nach dem Objekt selbst; daher wurden Methoden zur kontinuierlich wählbaren Schwächung vorgeschlagen⁵⁾. Bei der eingehenderen Theorie des nächsten Paragraphen werden wir dies bereits im einzelnen berücksichtigen.

e) Nicht strenges Phasenkontrastverfahren

Bisher setzten wir als Lichtquellendiaphragma einen extrem schmalen Spalt voraus; praktisch verlangt ein helles Bild einen nicht zu schmalen Spalt, da die

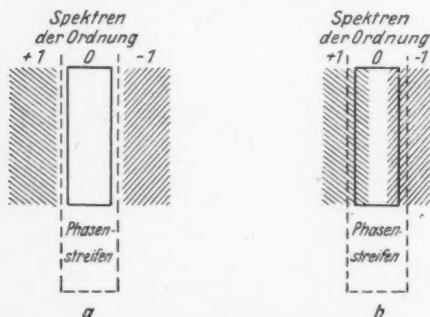


Abb. 4. Lage der Spektren zum Phasenstreifen, *a* bei strengem, *b* bei nicht strengem Phasenkontrastverfahren

Flächenhelligkeit der Lichtquelle nicht nach Belieben gesteigert werden kann. Für die Aufnahmen 6c war der Lichtquellenspalt (und der zu seinem Bilde kongruente 90° -Phasenstreifen des Zernike-Plättchens) so bemessen worden, daß die Seitenspektren und das Spektrum nullter Ordnung entsprechend Abb. 4a voneinander noch getrennt lagen, ihre unterschiedliche Phasendrehung also noch möglich

⁵⁾ Siehe unter anderem P. Keck u. A. Brice, *Optik* 5, 31 (1949).

war. Das galt freilich nur für die Gitter der Abb. 6 links bis Mitte und erst recht feinmaschigere Gitter.

Größere Gitter dagegen haben notwendigerweise enger liegende Spektren; bei gleicher Apparatur läßt sich die nullte Ordnung daher nicht von den Seitenspektren völlig absondern, und die Spektren erster Ordnung werden mehr oder weniger stark von der Phasendrehung mit betroffen (Abb. 4b).

Die Auswirkung zeigt Abb. 6c rechts, die Mitten der Zwischenräume sind dunkel abgeschattigt; sind auch die Lackstreifen selbst breiter, so erscheinen sie in ihrer Mitte aufgehellt.

Diese vorgetäuschten Schattierungen, denen nichts im Objekt entspricht, werden verständlich, wenn man bedenkt, daß die Spektren erster Ordnung nach Gl. (2) wie eine \cos -Funktion (Kurve b in Abb. 5) zum strengen Phasenkontrastbilde (Kurve a in Abb. 5) beitragen. Beseitigt man die Spektren erster Ordnung, so bleibt im Bilde nur die Differenz beider Kurven (c in Abb. 5). Durch Quadrieren erhält man die Intensität (Kurve d). Fügt man die Spektren erster Ordnung um 90° phasenverkehrt wieder hinzu, so erhält man einen Intensitätsverlauf nach Abb. e, der qualitativ den Beobachtungen entspricht.

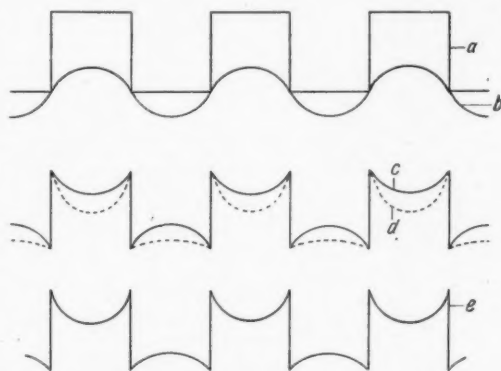


Abb. 5. Kurve a Strenges Phasenkontrastbild, Kurve b Interferenzbild der Spektren erster Ordnung im Bilde, Kurve c Phasenkontrastbild nach Entfernung der Spektren erster Ordnung, Kurve d Intensität nach Entfernung der Spektren erster Ordnung, Kurve e Intensität nach phasenverkehrter Zufügung der Spektren erste Ordnung = Bild bei nicht streng durchgeführtem Phasenkontrastverfahren

Die quantitative Untersuchung und die Verallgemeinerung auf noch gröbere Objekte und andere Abbildungsverfahren konnten an Hand der Spektren ebenfalls leicht durchgeführt werden; doch sei auf einen Abdruck hier verzichtet, da wir die entsprechenden Fragen an unperiodischen Objekten wegen ihrer umfassenderen praktischen Bedeutung ohnehin noch im nächsten Paragraphen beantworten und damit auch die Erscheinungen bei Gittern ausreichend beleuchten werden.

3. Nichtperiodische Objekte, speziell Einzelstreifen

a) Eingriffe verschiedener Abbildungsverfahren in die Spektren

Wird ein Objekt mit einer unperiodischen eindimensionalen Objektfunktion $O(x)$ im Mikroskop (Abb. 1) abgebildet, so entsteht in der hinteren Brennebene

des Objektivs ein kontinuierliches Spektrum

$$E(\gamma) = \int_{-\frac{\theta}{2}}^{+\frac{\theta}{2}} O(x) \cdot e^{-2\pi i \gamma x} dx; \quad \gamma = \frac{\sin \alpha}{\lambda}. \quad (5)$$

Um nicht mit uneigentlichen Funktionen (δ -Funktion oder dgl.) rechnen zu müssen, geben wir dem ausgeleuchteten Objektfelde die endliche Breite G ; sie

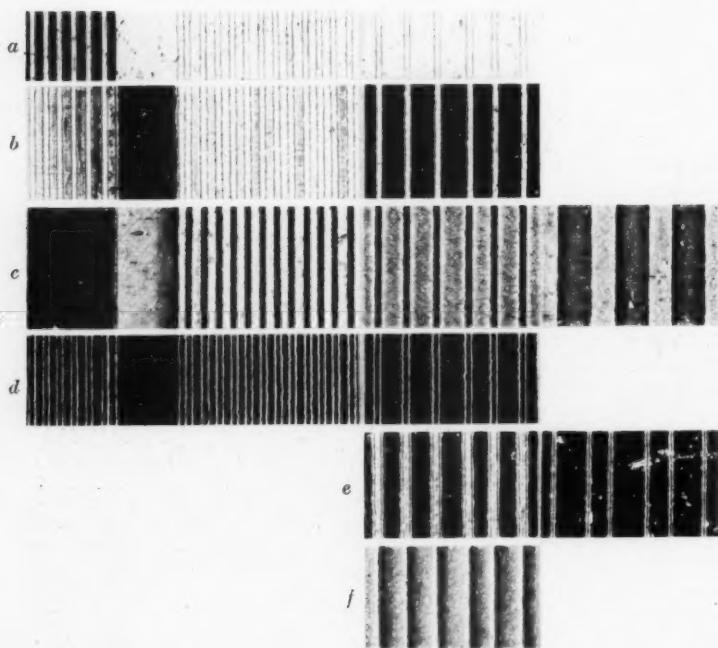


Abb. 6. Mikroskopische Aufnahmen von Gittern; von oben nach unten gleichbleibende Objekte, von links nach rechts gleichbleibende Abbildungsverfahren: *a* Hellfeld, *b* strenges Dunkelfeld, *c* Phasenkontrast, *d* Gegenfeld, *e* nicht strenges, aber noch symmetrisches Dunkelfeld, *f* Toeplersches Schlierenverfahren

sei stets groß gegenüber allen „Strukturen“ des Objekts. Nach Berechnung der Bildfunktion

$$B(x) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\gamma) \cdot e^{2\pi i \gamma x} d\gamma \quad (6)$$

können wir $G \rightarrow \infty$ gehen lassen. Wie das Fouriersche Integraltheorem aussagt, ist dann die Bildfunktion mit der Objektfunktion identisch. Ändern wir die

Spektren $E(\gamma)$ zu $Q(\gamma) \cdot E(\gamma)$ ab, so erhalten wir das geänderte Bild

$$B_Q(x) = \int_{-\infty}^{\infty} Q(\gamma) \cdot E(\gamma) \cdot e^{2\pi i \gamma x} d\gamma. \quad (7)$$

$Q(\gamma)$ heiße die Eingriffsfunktion; die von uns zu diskutierenden mikroskopischen Verfahren nehmen jeweils bestimmte Eingriffe in die Spektren vor; sie lassen sich durch folgende Eingriffsfunktionen beschreiben:

für

die Aperturbegrenzung $Q_A(\gamma) = \begin{cases} 1 & \text{für } |\gamma| \leq \gamma_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (8)$

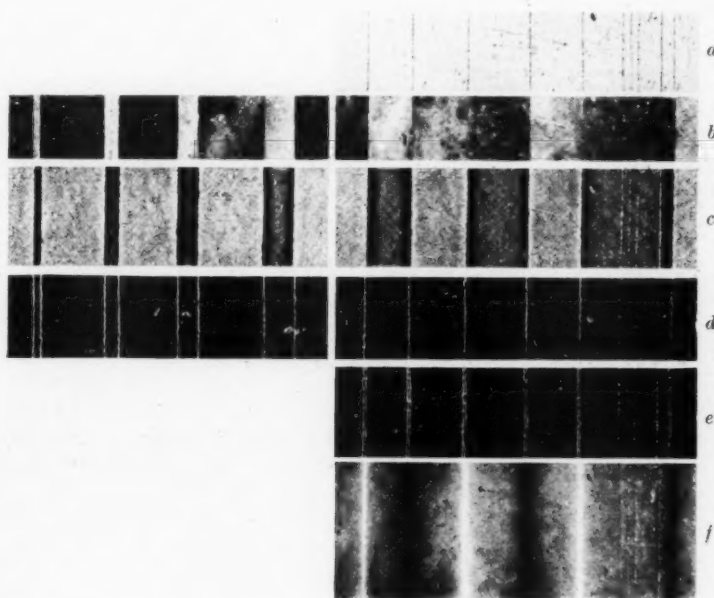


Abb. 7. Mikroskopische Aufnahmen von unperiodischen Objekten. Anordnung und Verfahren entsprechend Abb. 6

strenges Zernike-Verfahren $Q_{sz}(\gamma) = \begin{cases} iA & \text{für } |\gamma| < \frac{100}{G} \\ 1 & \text{sonst} \end{cases}; -1 < A < +1 \quad (9)$

Zernike-Verfahren $Q_Z(\gamma) = \begin{cases} iA & \text{für } |\gamma| < \gamma_0 \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (10)$

strenges Dunkelfeldv. $Q_{sd}(\gamma) = \begin{cases} 0 & \text{für } |\gamma| < \frac{100}{G} \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (11)$

$$\text{symmetrisches Dunkelfeldv. } Q_D(\gamma) = \begin{cases} 0 & \text{für } |\gamma| < \gamma_i \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (12)$$

$$\text{einseitiges Dunkelfeldv. } Q_{eD}(\gamma) = \begin{cases} 1 & \text{für } \gamma > \gamma_i > 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (13)$$

$$\text{Gegenfeldverfahren } Q_G(\gamma) = \begin{cases} 1 & \text{für } \gamma > 0 \\ 0 & \text{für } \gamma = 0 \\ -1 & \text{für } \gamma < 0 \end{cases} \quad (14)$$

$$\text{Toeplers Schlierenv. } Q_T(\gamma) = \begin{cases} 0 & \text{für } \gamma < 0 \\ \frac{1}{2} & \text{für } \gamma = 0 \\ 1 & \text{für } \gamma > 0. \end{cases} \quad (15)$$

Die Aperturbegrenzung (8) ist natürlich kein „mikroskopisches Verfahren“, vielmehr eine unerwünschte Zugabe, durch die sich schon das gewöhnliche Hellfeldbild $B_A(x)$ vom Idealbilde $O(x)$ unterscheidet und die wir auch bei dem Phasenkontrastverfahren usw. nicht vermeiden können. Wir wollen daher den Ausfall aller Spektren mit $|\gamma| > \gamma_0$ auch bei den Funktionen Q_{sz} in Gl. (9) bis Q_T in Gl. (15) stillschweigend zusätzlich annehmen; doch interessiert die Wirkung der Aperturbegrenzung dort im Zusammenhang mit unserer Fragestellung wenig und wir begnügen uns daher vorwiegend mit dem Grenzfall $\gamma_0 \rightarrow \infty$.

Bei (9) hat die Angabe $|\gamma| \leq \frac{100}{G}$ folgenden Sinn. Das direkte Licht ist auch bei schmalstem Lichtquellenspaltbild größenordnungsmäßig von der Breite $\delta\gamma \approx \frac{1}{G}$.

Die Forderung $Q_{sz}(\gamma) = iA$ für $|\gamma| \leq \frac{100}{G}$ in (9) soll dafür sorgen, daß mit Sicherheit das gesamte direkte Licht von der 90°-Phasendrehung (Faktor i) und der Schwächung (Faktor A) betroffen wird. Da G als sehr groß gegenüber allen interessierenden Teilen des Objekts angenommen wird, werden bei (9) die speziellen Spektren der Objekte von der Phasendrehung und Schwächung nicht wesentlich berührt; denn diese Spektren haben gegenüber der geringen Breite $\frac{100}{G}$ eine sehr große Ausdehnung. Bei (10) wird dem Zernike-Phasenstreifen eine beliebig große Breite (festgelegt durch $|\gamma| < \gamma_i$) gegeben.

In allen Fällen setzen wir um der einfacheren Rechnung willen den Lichtquellenspalt als extrem eng voraus. Freilich zwingt gerade der zur Erzielung eines hellen Bildes in der Praxis verbreiterte Lichtquellenspalt erst zu einem breiteren Zernike-Streifen und damit zum Verlassen des strengen Phasenkontrastverfahrens. Dennoch ist unsere Vereinfachung berechtigt, da eine nachträgliche Verengung des Spaltes, wie unsere Theorie das vorsieht, experimentell bei gleich bleibendem Zernike-Streifen keine wesentlichen Änderungen des Bildes bewirkt; eine theoretische Untersuchung bestätigte das. Quantitatives über die Wirkung eines beliebig breiten Lichtquellenspalt auf die Abbildung wird im Zusammenhang mit einer Arbeit über Selbstleuchter und Nichtselbstleuchter bei mikroskopischer Beobachtung mitgeteilt werden.

b) Spektren und Bilder eines Streifens

Ist das Objekt ein symmetrisch zum Nullpunkt des Koordinatensystems gelegener Streifen der Breite b , charakterisiert durch die Objektfunktion

$$O(x) = \begin{cases} B & \text{für } |x| < \frac{b}{2} \\ \frac{B+1}{2} & \text{für } |x| = \frac{b}{2} \\ 1 & \text{für } \frac{b}{2} < |x| < \frac{G}{2} \end{cases} ; \quad b \ll G, \quad (16)$$

so ist das Spektrum

$$E(\gamma) = G \cdot \frac{\sin \pi G \gamma}{\pi G \gamma} + (B-1) \cdot b \cdot \frac{\sin \pi b \gamma}{\pi b \gamma}. \quad (17)$$

Da nun das bei der Integration (7) meist auftretende Integral

$$\int_{-\gamma_1}^{\gamma_1} G \cdot \frac{\sin \pi G \gamma}{\pi G \gamma} d\gamma = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi G \gamma_1}^{\pi G \gamma_1} \frac{\sin u}{u} du \rightarrow 1 \quad \text{für } G \rightarrow \infty \quad (18)$$

bei beliebigem γ_1 , so erhält man nach kurzer Zwischenrechnung die entsprechend den Eingriffsfunktionen $Q(\gamma)$ indizierten Bildfunktionen für die verschiedenen Verfahren

$$B_A(x) = 1 + (B-1) \cdot \Pi(u_0; v) \quad (19)$$

$$B_{sz}(x) = iA + (B-1) \cdot \Pi(u_0; v) = B_A(x) - 1 + iA \quad (20)$$

$$B_Z(x) = iA + (B-1) \cdot \Pi(u_0; v) + (iA-1) \cdot (B-1) \cdot \Pi(u_i; v) \quad (21)$$

$$B_{sD}(x) = (B-1) \cdot \Pi(u_0; v) = B_A(x) - 1 \quad (22)$$

$$B_D(x) = (B-1) \cdot \{\Pi(u_0; v) - \Pi(u_i; v)\} \quad (23)$$

$$B_{eD}(x) = \frac{1}{2} \cdot B_D(x) + i(B-1) \cdot \{\Gamma(u_0; v) - \Gamma(u_i; v)\} \quad (24)$$

$$B_G(x) = i \cdot (B-1) \cdot \Gamma(u_0; v) \quad (25)$$

$$B_T(x) = \frac{1}{2} + \frac{B-1}{2} \{\Pi(u_0; v) + i\Gamma(u_0; v)\} = \frac{1}{2} (B_A(x) + B_G(x)). \quad (26)$$

Darin bedeutet $v = \frac{2x}{b}$; $u_0 = \pi b \gamma_0$; $u_i = \pi b \gamma_i$;

$$\frac{2}{\pi} \int_0^u \frac{\sin t}{t} e^{i v t} dt = \Pi(u; v) + i \cdot \Gamma(u; v) \quad (27)$$

$$\pi \cdot \Pi(u; v) = Si(u(v+1)) - Si(u(v-1)); \quad Si(z) = \int_0^z \frac{\sin t}{t} dt; \quad (28)$$

$$\pi \cdot \Gamma(u; v) = Ci(u(v+1)) - Ci(u(v-1))^e; \quad (29)$$

$$Ci(x) = \int_0^x \frac{1 - \cos t}{t} dt = \sum_{v=1}^{\infty} (-1)^{v-1} \frac{x^{2v}}{2^v \cdot (2^v)!}. \quad (30)$$

^{e)} Die Bezeichnungen Π und Γ wurden wegen der mnemotechnisch günstigen Form gewählt. So kann aus den Gln. (19) bis (26) bereits ohne weitere Rechnung qualitativ das Aussehen des Bildes bei den verschiedenen Verfahren abgelesen werden.

Die überall reguläre Funktion $\hat{C}i(x)$ ist für die numerische Rechnung angenehmer als der übliche Integralcosinus, der wegen seiner logarithmischen Singularität am Nullpunkt gelegentlich Differenzbildung großer und nur wenig sich voneinander unterscheidender Zahlen nötig macht und daher bei mäßiger Endgenauigkeit unbequem hohe Zwischenrechnungsgenauigkeit verlangt. Abb. 8 gibt diese Funktion $\hat{C}i(x)$; Abb. 9 zeigt die wichtigen Funktionen Π und I' für einige besonders charakteristische Werte von u . Die Bedeutung dieser Funktionen für das Aussehen der Bilder unseres Objekts werden wir für die verschiedenen Abbildungsverfahren getrennt behandeln.

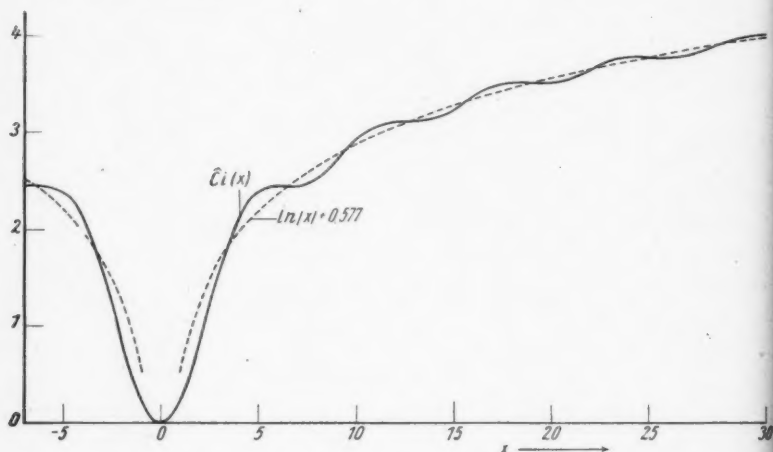


Abb. 8. Hilfsfunktion $\hat{C}i(x)$ zur Berechnung der Bildamplituden

e) Hellfeldbild eines Streifens bei Aperturbegrenzung

Das Hellfeldbild eines dunklen Streifens mit $B = 0$ ist bei Aperturbegrenzung nach Gl. (19) durch

$$B_A(x) = 1 - \Pi(u_0; v) \quad (31)$$

gegeben. Ein anschauliches Bild hiervon erhält man, wenn man die Abb. 9a auf den Kopf stellt. Während bei $\gamma_0 = \infty$ der Streifen scharf abgebildet wird, bedingt die Aperturbegrenzung eine Unschärfe der Konturen und eine Art „Beugungsfransen“; bei der sehr starken Aperturbeschneidung $\pi b \gamma_0 = u_0 = 0,05$ ist das Objekt nur noch durch eine leichte Abnahme der Amplitude auf einem stark verbreiterten Bereich angedeutet.

Bei dem uns vorwiegend in dieser Arbeit interessierenden Fall großer Apertur ist ganz allgemein für alle Objekte $B(x) = 0(x)$ und daher ein Phasenobjekt unsichtbar. Wenn in den Hellfeldabbildungen 7a, 6a die Kanten der Phasenstreifen dennoch dunkel erscheinen, so liegt das daran, daß die Kanten ein wenig schräg ausgebildet waren und das Licht totalreflektierten (entgegen unserer Theorie).

hmer
t am
nder
gkeit
unk-
nders
Aus-
ungs-

zung

(31)

a auf
dingt
ungs-
das
ver-

ertur
t un-
eifea
hräg

in
auf
Int
pri

$n(\rho$



A

I
deut
tritt
Bei

Die zur Frage nach dem Auflösungsvermögen gehörigen Betrachtungen werden in einer anderen Arbeit behandelt werden. Dort wird auch die Verallgemeinerung auf beliebig große Beleuchtungsapertur geschehen, die hier wegen der nochmaligen Integration nur eine Komplizierung ergeben würde. Für die hier zu untersuchenden prinzipiellen Fragen wäre das ohne großen Einfluß.

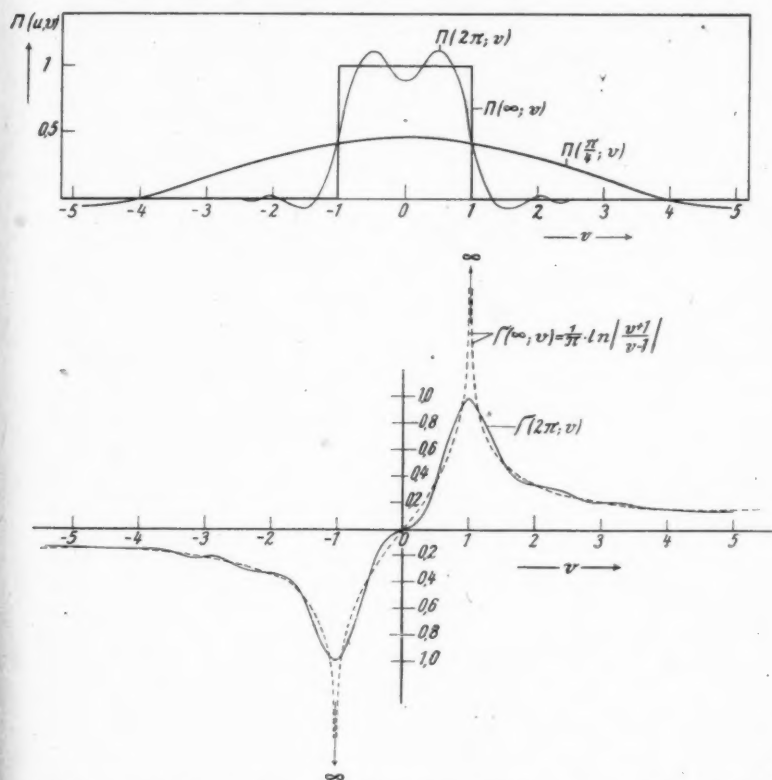


Abb. 9. Hilfsfunktionen $H(u, v)$ und $F(u, v)$ zur Berechnung der Bildamplituden

d) Strenges Phasenkontrastverfahren nach Zernike

Die Gl. (20) für das strenge Phasenkontrastbild zeigt in ihrem Aufbau noch deutlich den Eingriff des Verfahrens. Statt des direkten Lichtes der Stärke 1 tritt hier das um 90° demgegenüber phasengedrehte und geschwächte Licht iA . Bei großer Apertur $\pi b \gamma_0 \gg 1$ ist

$$B_{sz}(x) = \begin{cases} (B-1) + iA & \text{für } |x| < \frac{b}{2} \\ iA & \text{sonst.} \end{cases} \quad (32)$$

Ist das Objekt ein reines Phasenobjekt mit $B = e^{i\delta}$, so wird

$$|B_z(x)|^2 = \begin{cases} (\cos \delta - 1)^2 + (\sin \delta + A)^2 & \text{für } |x| < \frac{b}{2} \\ A^2 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (33)$$

Für $A = -1$ bzw. $A = +1$ liegt das klassische positive bzw. negative Phasenkontrastverfahren nach Zernike vor. Im ersten Falle erscheint ein Streifen mit $\delta > 0$ dunkler als die Umgebung. Aus der Helligkeitsdifferenz kann in beiden Verfahren unmittelbar auf den Phasenwinkel geschlossen werden; diese sind in erster Näherung einander proportional. Bei bekanntem Brechungsindex kann man so z. B. die Dicke sehr dünner Folien messen, die keine Interferenzfarben mehr zeigen. Doch hat das etwa bei $\delta = 0,05$, d. h. z. B. für Zaponlackschichten (in Luft) bei einer Dicke von $0,015 \lambda$, also rund $8 \mu\mu$, seine Grenze, da die Photometrie kleiner Helligkeitsunterschiede nicht mit hoher relativer Genauigkeit gelingt.

Dünnste Objekte lassen sich nach Gl. (33) kontrastreicher erkennen, wenn man das direkte Licht schwächt; zweckmäßig wählt man nach Gl. (33)

$$A = -\sin \delta; \quad (34)$$

dann erscheint der Streifen extrem dunkel auf hellem Grunde. Die Restintensität $(\cos \delta - 1)^2$ hängt in vierter Potenz von δ ab und wird für sehr dünne Schichten bald unmerklich.

Die von verschiedenen Autoren⁵⁾ vorgeschlagenen Verfahren zur kontinuierlichen Regelung der Schwächung A innerhalb der Grenzen -1 und $+1$ geben außer kontrastreicherer Beobachtung auch eine verbesserte Möglichkeit, den Phasenwinkel (und bei bekanntem Brechungsindex auch die Dicke) sehr dünner Folien zu messen. Man hat die Schwächung A nur so einzustellen, daß das ins Gesichtsfeld gelegte Stückchen der Folie schwarz auf hellem Grunde erscheint; dann ist der Phasenwinkel $\delta = -\arcsin A$. Der Polarisator der Schwächungsregelung kann geradezu in Phasenwinkeln oder in $m\mu$ Foliendicke geeicht werden. In manchen Fällen ist es zweckmäßiger, in die Folie ein Loch zu schneiden und dieses als Phasenobjekt gegenüber der Umgebung zu beobachten.

Aber auch diese Methode hat bei dünnsten Objekten eine Schwierigkeit. Dort ist A sehr klein, und die Polarisatorstellung wird äußerst kritisch; die Ablesegenauigkeit müßte in der Nähe der Stellung $A = 0$ extrem gesteigert werden. Zudem geben die Polarisatorfolien oft Intensitätsreste, die hier die Meßgenauigkeit stark beeinflussen, zumal sich die Helligkeit der Umgebung auch mit A ändert. Das Minimum der Streifenhelligkeit würde nur dann ohne wesentliche systematische Fehler eingestellt, wenn es praktisch auf Null ginge.

Ein besseres und einfaches Verfahren zur Dickenmessung an dünnsten Folien, das Verfasser benutzte, wird unter f beschrieben werden.

Die Phasenkontrastaufnahmen der Abb. 7c und 6c wurden mit Lichtschwächung hergestellt (siehe technischen Anhang) und zeigen grob betrachtet das von der Theorie her zu erwartende Verhalten. Je breiter die Objektstreifen jedoch sind, desto umfangreicher wird die Aufhellung in der Mitte, und statt eines gleichmäßig hellen Gesichtsfeldes umgibt ein heller Hof das Objekt. Das hat seinen Grund in der Schwierigkeit, das Phasenkontrastverfahren völlig streng durchzuführen, wie das bei dem entsprechenden Phänomen an Gittern schon besprochen wurde. Die Abweichungen sollen hier quantitativ aus der Theorie berechnet werden.

e) Phasenkontrastverfahren mit breiterem Zernike-Phasenstreifen

Eine ausreichende Bildhelligkeit verlangt wegen der begrenzten Flächenhelligkeit aller Lichtquellen ein nicht zu schmales Lichtquellendiaphragma; da der Zernike-Streifen nun mindestens die Breite des Diaphragmenbildes in der hinteren Brennebene des Objektivs haben muß, wird zugleich mit dem direkten

Licht auch ein wesentlicher Teil des Spektrums der Objekte (besonders der größeren) phasengedreht. Wir wollen die Wirkung aus Gl. (21) quantitativ für den Fall hohen Auflösungsvermögens ($\pi b \gamma_0 \gg 1$) und für einen Phasenstreifen mit $B = e^{i \cdot 0,1}$ berechnen. Dabei wird die optimale Lichtschwächung des positiven Phasenkontrastes $A = -0,1$ angewendet. Für verschieden breite Objekte wird die Intensitätsverteilung im Phasenkontrastbilde durch die Kurven der Abb. 10 dargestellt⁷⁾. Die Koordinate x im Bilde ist dabei in bezug auf die Größe $\frac{1}{\gamma_i} = \frac{\lambda}{\sin \alpha_i}$

angegeben. γ_i bedeutet [siehe Gl. (10)] bis auf die Konstante λ die Apertur des Zernike-Streifens. Ist z die volle Breite des Zernike-Streifens in cm und f die Brennweite des Objektivs, so ist $\alpha_i \approx \frac{z}{2f}$ und $\frac{1}{\gamma_i} \approx \frac{2\lambda f}{z}$.

Aus den Kurven liest man ab, daß der Objektstreifen noch einigermaßen unverfälscht schwarz auf gleichmäßig hellem Grunde wiedergegeben wird, solange seine Breite $b < 0,1 \frac{2\lambda f}{z}$ ist; breitere Objekte zeigen auch nach der Theorie die

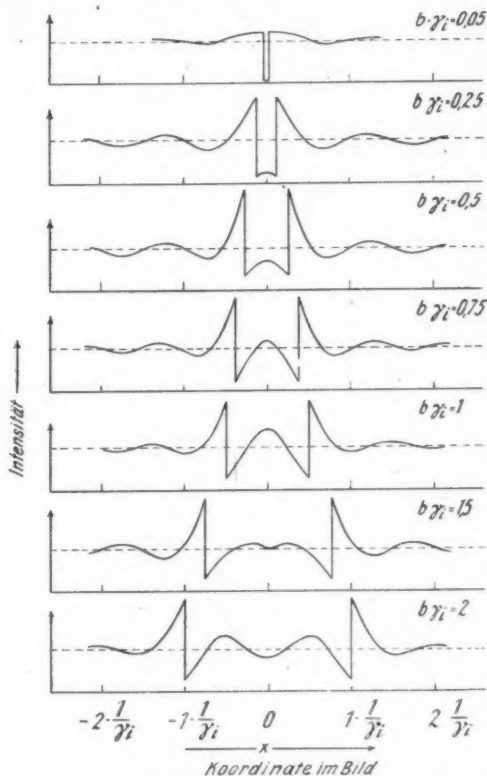


Abb. 10. Theoretischer Intensitätsverlauf im Phasenkontrastbilde verschieden breiter Zaponlackstreifen bei gleicher Apparatur. Nur schmalste Objekte werden unverfälscht wiedergegeben. Vergleiche experimentelle Ergebnisse Abb. 7c

⁷⁾ Verfasser dankt Herrn W. Klein und Herrn J. Greve für ihre wertvolle Hilfe bei numerischen Rechnungen und bei der Anfertigung der Zeichnungen.

am Ende des vorhergehenden Abschnitts aus den Aufnahmen 7c abgelesenen Erscheinungen. Eine störende Innenstruktur wird merklich, wenn $b > 0,5 \cdot \frac{2\lambda f}{z}$ ist.

Dennoch ist das Phasenkontrastverfahren auch noch für breitere Objekte brauchbar. Die Zaponlackstreifen scheinen auch in der Aufnahme 7c rechts noch deutlich dunkel auf hellem Grunde zu liegen. Hier kommt ein physiologisches Moment dem Phasenkontrastverfahren zu Hilfe; tatsächlich sind die „dunklen“ Streifen in ihrer Mitte nicht dunkler als die „hellen“ Zwischenräume. Man erkennt das sehr einfach, wenn man das Blatt so knifft, daß die zu vergleichenden Mitten eines Streifens und eines Zwischenraumes unmittelbar nebeneinander zu liegen kommen. Auf wirkliche Strukturen im Objekt entsprechend den an Bakterien, Erythrocyten, Chromosomen u. a. beobachteten Schattierungen im Phasenkontrastbild darf aber nicht ohne weiteres geschlossen werden.

1) Strenges Dunkelfeldverfahren

Bei der so bezeichneten Methode wird das direkte Bild des sehr engen Lichtquellenspaltes in der hinteren Brennebene abgedeckt. Der abdeckende Draht oder dgl. (siehe den technischen Anhang!) muß dabei so dünn sein, daß von den Spektren des Objekts ein nur unwesentlicher Anteil ausgelöscht wird; das ist um so leichter, je kleiner das Objekt ist.

Unter diesen Voraussetzungen ist das Bild eines Streifens nach Gl. (22) unmittelbar durch die Kurven der Abb. 9a bei verschiedenen Aperturbegrenzungen gegeben. In dem von uns vorwiegend betrachteten Falle großen Auflösungsvermögens $b\gamma_0\pi \gg 1$ gibt das strenge Dunkelfeld also stets ein getreues Abbild des Objekts, wenn dieses sich von der Umgebung nur irgendwie (gleichgültig ob durch Phasen- oder Amplitudenänderung) unterscheidet (d. h. $B \neq 1$). Das strenge Dunkelfeldverfahren erscheint hiernach als geradezu ideal, ist es praktisch jedoch nur unter den Voraussetzungen unserer Rechnung, insbesondere also nur dann, wenn der Objektstreifen allein in einem sehr viel breiteren Objektfelde vorliegt. Unsere Betrachtungen an Gittern zeigten bereits (S. 34 u. ff. und Aufnahmen 6b), daß bei gleich breiten Streifen und Zwischenräumen kein wesentlicher Aufschluß über das Objekt zu erhalten ist. Entsprechend stehen den guten Aufnahmen 7b links die wenig befriedigenden 7b rechts gegenüber, in denen Objektstreifen und Zwischenräume nicht deutlich unterschieden werden können, während z. B. Zernikes Phasenkontrastverfahren in allen diesen Fällen die Objekte deutlich dunkel auf hellem Grunde zeigt (Abb. 7c).

Die Abb. 7b zeigen aber bereits auch die außerordentliche Empfindlichkeit des Verfahrens gegenüber geringfügigen Dickenunterschieden der die Objekte tragenden Glasplatte. Orientierende Versuche erwiesen in Verfolg dieser Erscheinung die wesentlich bessere Eignung des strengen Dunkelfeldverfahrens zur Dickenmessung sehr dünner Folien im Vergleich zu den Phasenkontrastverfahren. Streifen von Zaponlackfolien ($B = e^{i\delta}$) mit einer Dicke von nur wenigen $m\mu$ waren deutlich als gleichmäßig helle Streifen auf dunklem Grunde erkennbar. Die Intensität ist nach Gl. (22) im Bilde des Streifens

$$|B_{\cdot D}(x)|^2 = |B - 1|^2 = (\cos \delta - 1)^2 + \sin^2 \delta. \quad (36)$$

Freilich geht sie bei kleinem Phasenwinkel δ hier quadratisch mit δ , während bei dem strengen Zernike-Verfahren nach Gl. (33) der Intensitätsunterschied

gegenüber der Umgebung proportional δ selbst war. Dennoch ist für die Dickenmessung dem Dunkelfeldverfahren der Vorzug zu geben, da man durch photographische Photometrie leicht Intensitätsverhältnisse $10^{-6}:1$, aber nicht Intensitätsdifferenzen wie $0,999$ gegenüber 1 messen kann. Dem Phasenkontrastverfahren mit kontinuierlich veränderlicher Amplitudenschwächung ist das Dunkelfeldverfahren bei Dickenmessungen schon deshalb überlegen, weil es frei von den oben genannten systematischen Fehlern ist und die erforderliche Präzision viel leichter erreicht werden kann. Im technischen Anhang finden sich nähere Angaben.

g) Symmetrisches Dunkelfeldverfahren

Der theoretische und experimentelle Befund über die Wirkung des strengen Dunkelfeldverfahrens steht im Widerspruch zu der landläufigen Vorstellung, nach der nur die Ränder der Objekte hell erscheinen sollten. Diese Vorstellung hat in der meist nicht korrekten Durchführung des Verfahrens ihre Ursache. Wird nämlich statt eines äußerst schmalen Mittelteiles der Spektren ein breiteres Stück $-\gamma_i < \gamma < +\gamma_i$ entfernt, so erhält man entsprechend Gl. (23) ein Bild, das durch Differenzbildung zweier Π -Kurven nach Art der Abb. 9a entsteht. Für zwei verschiedene Werte von γ_0 und γ_i wurde diese Rechnung durchgeführt (Abb. 11). Den zugehörigen experimentellen Befund zeigen die Abbildungen 6e, 7e. Aber auch hier sind die Kanten der Objekte stets durch Minima zwischen den Maxima angezeigt, bei breitem Lichtquellenspalt freilich wird das unkenntlich.

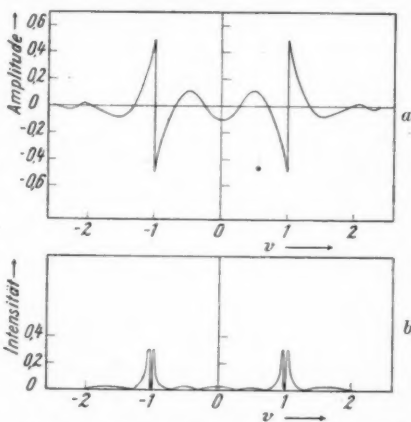


Abb. 11. Amplituden (a) und Intensitäten (b) im nicht strengen, aber symmetrischen Dunkelfeldbilde eines Zaponlackstreifens (theoretisch). Vgl. Abb. 7e

h) Einseitiges Dunkelfeldverfahren

Die üblichen Dunkelfeldverfahren entfernen außer dem direkten Licht auch eine ganze Seite des zum Objekt gehörigen Spektrums. Für einen solchen Eingriff (siehe die Eingriffsfunktion Q_{eD} nach Gl. (13)!) erhält man ein Bild nach Gl. (24). Zu dem von Abb. 11 her bekannten Anteil der Intensität addiert sich jetzt noch ein von dem Imaginärteil herrührender Anteil, der als Differenz zweier Kurven vom I -Typ an jeder Kante des Objektstreifens ein hohes Maximum hat. Dieses füllt das Minimum so völlig aus, daß nun die bekannten hellen Kanten der Objekte entstehen.

Experimentell gewinnt man einen ähnlichen Anblick wie in den Aufnahmen 7d, 6d. Doch sind diese mit dem im nächsten Abschnitt zu besprechenden Gegenfeldverfahren hergestellt worden und unterscheiden sich von den mit dem einseitigen Dunkelfeldverfahren gewonnenen durch größere Schärfe der Kantenmaxima.

i) Gegenfeldverfahren

Hierbei wird in die hintere Brennebene des Objektivs eine Phasenplatte gelegt, die das Licht der einen Spektrenhälfte ($\gamma > 0$) um 180° dreht gegenüber dem der

anderen Hälfte. Die Integration nach Gl. (7) mit der entsprechenden Eingriffsfunktion $Q_G(\gamma)$ (siehe Gl. (14)!) führte zu der Bildfunktion nach Gl. (15); nach ihr wird offenbar das Bild durch eine I' -Funktion dargestellt, die für zwei verschiedene Gesamtaperturen ($\gamma_0 = \infty$ und $\gamma_0 = 2\pi$) in Abb. 9b mitgeteilt wurde. Da durch Quadrieren die Maxima sehr viel ausgesprochener in Erscheinung treten, hat die Intensität (Abb. 12a) an den Objektkanten sehr scharfe („logarithmische“) Maxima. Man beachte, daß für $\gamma_0 \rightarrow \infty$, also sehr hohes Auflösungsvermögen, zwar die Intensität an den Kanten unbegrenzt steigt, aber auch in ihrer Umgebung von Null verschieden bleibt.

Das Integral

$$\int_0^a \ln \left| \frac{v+1}{v-1} \right| dv = (a+1) \ln |a+1| - (a-1) \ln |a-1|$$

bleibt übrigens endlich auch dann, wenn es über ein die Objektkante ($v = 1$ oder $v = -1$) enthaltendes Intervall erstreckt wird.

Mit diesem Verfahren wurden die Aufnahmen 7d, 6d hergestellt. Die Bedeutung des Gegenfeldverfahrens, das Verfasser als Schlierenverfahren einführt, tritt erst bei komplizierteren Objekten hervor.

j) Toeplers Schlierenverfahren

Hierzu justiert man bekanntlich in der hinteren Brennebene des Objektivs eine Blendenkante (klassisch eine „Messerschneide“) so, daß die Hälfte des direkten Lichtes und alle Spektren der einen Seite (z. B. für $\gamma < 0$) verdeckt werden. So wurden die Aufnahmen 7f, 6f hergestellt. Denkt man sich die Objekte von links her beleuchtet, so scheinen sie durch „Körper-“ und „Schlagschatten“ plastisch vor der Unterlage zu liegen.

Theoretisch hat man mit der Eingriffsfunktion Q_T (siehe Gl. (15)) nach Gl. (7) zu integrieren und erhält die Gl. (26) für das Bild des Objektstreifens. Wir interessieren uns nur für hohes Auflösungsvermögen ($\gamma_0 \rightarrow \infty$) und ein dünnes Phasenobjekt mit $B = e^{i\delta}$; $\delta = 0,1$; dann ist

$$|B_T(x)|^2 \approx \frac{1}{4} \cdot \left\{ 1 - \frac{\delta}{\pi} \ln \left| \frac{v+1}{v-1} \right| \right\}^2. \quad (37)$$

Abb. 12b zeigt das Ergebnis der Rechnung. An der linken Kante des Objektstreifens liegt ein „logarithmisches“ Maximum (das sich bei endlicher Apertur γ_0 natürlich in ein endliches umwandelt); genau in der Mitte des Objektstreifens

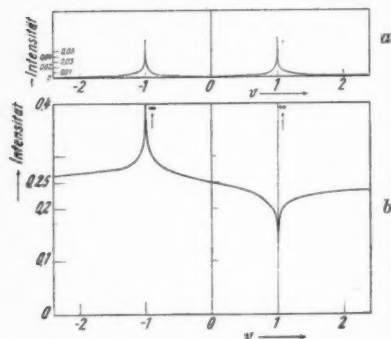


Abb. 12. Intensitätsverlauf im Bilde eines Zaponlackstreifens, a mit Gegenfeld, b mit Toeplerschem Schlierenverfahren (theoretisch). Vgl. Abb. 7d und f

gleichet die Intensität der in großer Entfernung. Nähern wir uns der rechten Kante des Objekts, so fällt die Intensität, erreicht den Wert Null bei

$$v = 1 - 2 \cdot 10^{-\frac{\pi}{\delta} \log e} = 1 - 2 \cdot 10^{-13,6}$$

und steigt dann äußerst steil zu einem logarithmischen Maximum auf, fällt von dort erneut auf Null (bei $v = 1 + 2 \cdot 10^{-13,6}$ und steigt dann schließlich wieder auf den Durchschnittswert $\frac{1}{2}$.

Die beiden Nullstellen und das Maximum an der rechten Kante lassen sich praktisch nicht nachweisen; dazu wäre ein unerreichbar hohes Auflösungsvermögen und ein Lichtquellenspalt von technisch nicht herstellbarer Feinheit nötig. Schiebt man die Kurve ein wenig (z. B. um $\pm 10^{-10}$ Einheiten bezüglich v) hin und her und nimmt aus allen so entstehenden Kurven das Mittel, so verschwinden das rechte logarithmische Maximum und die Nullstellen; an ihre Stelle tritt ein scharfes, aber nicht auf Null heruntergehendes Minimum.

Dem entspricht der experimentelle Befund Abb. 6f und 7f. Das Verfahren eignet sich zur Darstellung von Phasenobjekten, ist jedoch dem Phasenkontrastverfahren bezüglich Objektstreue unterlegen.

Bei einem Amplitudenobjekt mit z. B. $B = 0$ gibt Gl. (26)

$$2 \cdot B_T(x) = 1 - \Pi(\infty, v) - i \cdot \Gamma(\infty; v). \quad (38)$$

Das Bild zeigt dann einen in der Mitte dunklen und zum Rande heller werdenden Streifen auf hellem Grunde. Am Rande liegt je ein logarithmisches Maximum, von dem aus die Intensität nach innen zu auf Null und nach außen auf $\frac{1}{2}$ fällt. Das Bild ist streng symmetrisch im Gegensatz zu dem Bilde eines Phasenobjektes. Erwähnt sei nur, daß ein heller Objektstreifen auf dunklem Grunde im Toeplerschen Schlierenbild entsprechend hell auf dunklem Grunde erscheint; wieder zeigen die Ränder logarithmische Maxima.

Ändert man die Breite des Objekts, so bleibt die relative Intensitätsverteilung in dem Toeplerschen Schlierenbilde unverändert, sofern das Auflösungsvermögen groß genug ist; denn in Gl. (26) tritt für $\gamma_0 \rightarrow \infty$ die Breite nur in der Kombination $\frac{x}{b}$ auf. Entsprechendes gilt für das Gegenfeld, das strenge Zernike-Verfahren und das strenge Dunkelfeldverfahren. Während aber bei dem Zernike-Verfahren und bei den Dunkelfeldverfahren die strenge Form nur einen kaum zur Anwendung kommenden Grenzfall bildet, stellt die strenge Durchführung des Toeplerschen und des Gegenfeldverfahrens keine schwer realisierbare technische Forderung.

4. Zusammenfassung einiger Ergebnisse

a) Unter den zur verdeutlichten Abbildung von Phasenobjekten geeigneten Verfahren (Dunkelfeld-, Phasenkontrast- und Schlierenverfahren) gibt ein streng durchgeführtes Phasenkontrastverfahren nach Zernike bei hinreichend dünnen Objekten das objekttrueueste Bild. Amplitudenobjekte werden unkenntlich.

b) Das strenge Dunkelfeldverfahren (das nur das direkte Bild des schmalen Lichtquellendiaphragmas auslöscht) ist gleichwertig, wenn nur vereinzelte Objekte in großen Abständen voneinander in einem relativ großen Objektfelde liegen. Zur Dickenmessung an dünnsten Folien durchsichtigen Materials und zum Nachweis allerfeinsten Objekte ist es den anderen Verfahren überlegen; durchsichtige und absorbierende Objekte werden gleich gut dargestellt.

c) Der Wunsch nach erhöhter Lichtstärke im Bilde zwingt zu breiterem Lichtquellendiaphragma und Abgehen von den strengen Forderungen des Dunkelfeld- und Phasenkontrastverfahrens. Das Dunkelfeldbild verliert dann die Objektstreue völlig und gibt nur noch helle Ränder der Objekte; doch werden die Objektkanten bei symmetrisch liegender Dunkelfeldblende durch scharfe Minima gekennzeichnet, die Größenmessungen erleichtern.

Das Phasenkontrastverfahren verliert die Objektstreue in geringerem Maße; zwar erhalten die Objekte helle Höfe und eine Aufhellung des Innern, denen im Objekt nichts Wirkliches entspricht, aber eine physiologische Kontrastbildung wirkt diesen Fehlern entgegen.

d) Toeplers Schlierenverfahren gibt anschauliche „Schattenbilder“, steht aber bezüglich Objektstreue den anderen Verfahren nach.

Anhang: Technische Daten

1. Die als Objekte benutzten Zaponlackschichten wurden durch Aufbringen stark mit Amylacetat verdünnten Zaponlacks auf Glasplatten nach folgender Vorschrift hergestellt.

a) Verdünnen der Lösung. 2 Tage unter gelegentlichem Schütteln stehen lassen!
b) Ein Becherglas, in dem die zu begießende Glasplatte aufrecht stehen kann, wird etwa 1 cm hoch mit der Lösung beschickt und zugedeckt.

c) Die Glasplatte wird mit der verdünnten Lösung aus der Vorratsflasche (nicht aus dem Becherglase) begossen und sofort aufrecht in das Becherglas gestellt; dieses ist schnell wieder zu verschließen.

d) Nach 10 Minuten wird die Platte aus dem Becherglase genommen und auf Filtrierpapier schräg an eine Wand gelehnt; die Schichtseite liege zur Wand.

Die so hergestellten Schichten haben gleichmäßige Dicke über große Flächen. Die Dicke ist in weiten Grenzen der Konzentration proportional. Die Proportionalitätskonstante kann aus einer interferometrischen Messung an einer dicken Schicht entnommen werden; dies geschah nach zwei Methoden: 1. mittels Haidinger-Ringen bei Hg-Licht; ein Teil der Schicht wurde zum Vergleich zuvor entfernt. 2. Statt auf Glas wurde unter Einhaltung aller anderen Verfahrensregeln die Schicht auf eine durchlässig versilberte Platte gegossen; die Interferenzfarben lassen eine Schätzung der Dicke zu.

Die Dicke der in Abb. 6 und 7 gezeigten Schichten betrug $55 \mu \pm 10\%$.

2. Die Aufnahmen 6 und 7 wurden mit einem Modellmikroskop hergestellt, wie Verfasser es für die Vorlesungsdemonstrationen benutzt hatte. Als Kondensor diente eine Zeiß-Protarlinse VII mit 59 cm Brennweite, als Objektiv ein Helio-stigmat 1:2,5 mit 33,5 cm Brennweite von Voigtländer. Die Abbildungen zeigen die Objekte in 10facher Vergrößerung.

3. Zur Dickenmessung mit dem strengen Dunkelfeldverfahren diente unter anderem dasselbe Modellmikroskop mit einem 0,05 mm dicken Draht als Dunkelfeldblende und einem entsprechend schmalen Spalt als Lichtquellendiaphragma.

Bei weiteren Versuchen wurde statt der optisch nicht befriedigenden Kondensoren verfügbarer Mikroskope ein Meyer-Trioplan 1:2,8 ($f = 5 \text{ cm}$) als Kondensor benutzt; dabei war die größere Linse dem Objekt zugewandt, um den günstigsten Korrektionszustand für die Abbildung des Lichtquellendiaphragmas auszunutzen. Verwendet man ein zweites Trioplan als Mikroskop-Objektiv, so ist ebenfalls die größere Linse dem Objekt zuzukehren. Die dadurch entstehenden Abbildungs-

fehler bei der Abbildung des Objekts sind weniger kritisch als die bei der Abbildung des Lichtquellendiaphragmas auf die Dunkelfeldblende. Die Hauptschwierigkeit bei allen diesen Verfahren liegt darin, daß die Objektive nicht für einen, sondern stets für zwei extrem weit voneinander entfernte Punkte des Bildraumes korrigiert sein müßten.

4. Zernike-Plättchen wurden nach folgenden Verfahren hergestellt.

a) In Zaponlackschichten auf Glas wurden mit der Teilmaschine „Zernike-Streifen“ geschnitten.

b) Von einer Zaponlackschicht blieb nur ein schmaler Streifen stehen; der Rest wurde mit der Teilmaschine nach und nach abgehoben.

c) Sehr dünne Gelatinelösung wurde mit chinesischer Tusche oder Skriptol versetzt. Mit einer in diese Lösung getauchten Stahlfeder wurde am Lineal ein Strich auf eine Glasplatte gezogen. Auf Eignung wurden die Streifen im Phasenkontrastmikroskop selbst geprüft. Dieses primitiv erscheinende Verfahren führt dennoch in ganz kurzer Zeit zu brauchbaren Zernike-Streifen. Zu Demonstrationsversuchen ist diese Methode am meisten zu empfehlen. Die Herstellung eines solchen Zernike-Plättchens im Praktikum durch die Studenten selbst ist sicher einprägsamer als die Verwendung kostbarer käuflicher Geräte.

d) Eine dünne Gelatinelösung wurde auf eine Glasplatte gegossen; bis auf einen schmalen Streifen wurde nach Erstarren des Gels alles mit der Teilmaschine abgehoben. Hierbei muß schnell gearbeitet werden, da die dünne Gelatineschicht gelegentlich schnell trocknet und dann sehr fest am Glase haftet.

e) Bei Benutzung einer Drehbank oder eines kleinen Drehtischchens, wie Verfasser es früher zum Anlegen der Lackringe um mikroskopische Präparate benutzte, kann man statt linearer Streifen auch kreisförmige herstellen. Gut ist auch die photographische Härtung von Chromatgelatine durch das Bild des Lichtquellendiaphragmas selbst. Näheres hierzu wird auf Anfrage gern mitgeteilt.

Verfasser dankt dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. Lochte-Holtgreven, für seine immer bewährte Hilfsbereitschaft.

Kiel, Institut für Experimentalphysik der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 5. November 1949.)

Gegenstromkondensation bei gleichzeitigem Stoffaustausch bei Zweistoffgemischen

Von P. Grassmann

(Mit 4 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Es wird der Verlauf der Konzentration in Flüssigkeit und Dampf bei der Kondensation eines Zweistoffgemisches an einer senkrechten oder geneigten Wand bei gleichzeitiger Rektifikationswirkung zwischen dem aufsteigenden Dampf und der herablaufenden Flüssigkeit theoretisch untersucht. Wird die für das betreffende Zweistoffgemisch geltende Gleichgewichtskurve durch eine Gerade ersetzt, so läßt sich der Konzentrationsverlauf durch Reihen darstellen, woraus dann für Sonderfälle einfache Beziehungen abgeleitet werden.

Zur Trennung von Zweistoffgemischen auf Grund der verschiedenen Flüchtigkeit ihrer Komponenten wird häufig folgende Anordnung verwandt: Die aus dem Zweistoffgemisch entwickelten Dämpfe treten von unten in ein von außen gekühltes Rohr ein. Längs der Rohrwand kondensiert sich dabei ein Teil des Gemisches, das natürlich gegenüber der Dampfphase an der schwerer flüchtigen Komponente angereichert ist. Eine weitere Anreicherung tritt nun aber dadurch ein, daß die an der Rohrwand herablaufende Flüssigkeit mit dem aufsteigenden Dampf in Berührung bleibt, was ähnlich wie bei einem Rektifikationsvorgang¹⁾ dazu führt, daß aus der Flüssigkeit die leichter flüchtige Komponente verdampft, während umgekehrt eine thermisch äquivalente Menge der schwerer flüchtigen Komponente kondensiert wird. Wegen dieser Überlagerung von Kondensation und Austausch stellen sich der mathematischen Erfassung dieses Vorgangs gewisse Schwierigkeiten entgegen. Da der Vorgang der Gegenstromkondensation jedoch sowohl im Laboratorium wie besonders auch in der Technik häufig zur möglichst weitgehenden Trennung von Zweistoffgemischen verwandt wird (z. B. bei der Alkohol- und Erdöldestillation, bei der Zerlegung von Luft im Kondensator „retour-en-arrière“ der Firma Claude und im Vorzerlegungskondensator der Firma Messer) seien im folgenden die grundlegenden Gleichungen für diesen Vorgang abgeleitet.

¹⁾ E. Kirschbaum, Destillier- und Rektifizierteknik, Berlin 1940. Ferner V. Fischer, Ann. Physik (6) **1**, 139–152 (1947). Vgl. dazu besonders auch die während der Drucklegung dieser Arbeit erschienene Arbeit von H. Hansen u. R. Schlatterer, Einfluß der Rektifikation auf die Zerlegungswirkung eines Rückflußkondensators, Chem.-Ing.-Technik **21**, 453 (1949).

Für die Rechnung seien die folgenden Bezeichnungen verwandt:

- a, b Konstanten, vgl. Gl. (11)
 D Dampfmenge
 F Flüssigkeitsmenge
 f Übertragungsfläche des Rohres
 $K = (k_a \cdot r)/(k_w \cdot \Delta)$, vgl. Gl. (9)
 k_a Stoffaustauschzahl
 k_w Wärmedurchgangszahl
 Q übertragene Wärmemenge
 r Verdampfungswärme
 v Rücklaufverhältnis, vgl. Gl. (12)
 x, X Konzentration der schwerer flüchtigen Komponente in der Flüssigkeit und im Dampf
 Δ Temperaturdifferenz zwischen Dampf und äußerem Kühlmittel.

Bei den Indizes bezieht sich 0 auf das obere, 1 auf das untere Rohrende. Der Index g bedeute die Gleichgewichtskonzentration, k bezieht sich auf den Kondensationsvorgang, a auf den Austausch.

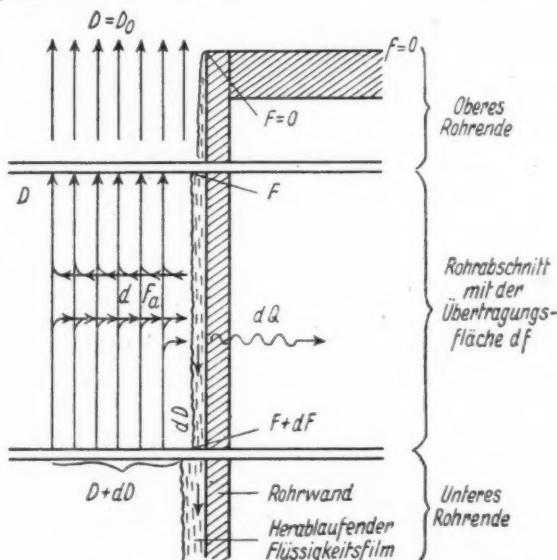


Abb. 1. Schematische Darstellung der Kondensation an der senkrechten Wand

Die im Rohrabschnitt df kondensierende Dampfmenge dD ist gegeben durch

$$dD = dQ/r = k_w \cdot \Delta \cdot df/r. \quad (1)$$

Nehmen wir an, daß $k_w \cdot \Delta$ über das Rohr hin konstant ist. Wenn zwar auch nach der Nusseltschen Theorie²⁾ k_w wegen des immer dicker werdenden Flüssig-

²⁾ W. Nusselt, Die Oberflächenkondensation des Wasserdampfes. Z. VDI 60, 541 u. 569 (1916).

keitsfilms gegen das untere Rohrende hin kleiner wird, so wird doch umgekehrt Δ gegen das obere Rohrende hin bei den meisten Anordnungen kleiner; denn einerseits ist das kondensierende Dampfgemisch am unteren Rohrende noch reich an der schwerer flüchtigen Komponente, ist also heißer als am oberen Rohrende, andererseits wird das Kühlmittel im Außenmantel des Rohres auch meist von unten her zugegeben.

Aus einer Mengenbilanz des Rohrabchnittes df folgt ferner:

$$dF = dD. \quad (2)$$

Damit ergeben sich die beiden Beziehungen:

$$F = k_w \cdot \Delta \cdot f/r; \quad D = D_0 + k_w \cdot \Delta \cdot f/r = D_0 + F. \quad (3)$$

Auch bei sehr intensiver Kühlung wird nur etwa jedes 10000. auf die Flüssigkeitsoberfläche auftreffende Molekül kondensiert, während der Rest reflektiert wird. Unter diesen Umständen ist es wahrscheinlich, daß die Konzentration des kondensierten Anteils des Dampfes der zur Dampfkonzentration X gehörigen Gleichgewichtskonzentration x_g entspricht. Da $F \cdot x$ der in der Flüssigkeit enthaltene Anteil der schwerer flüchtigen Komponente ist, so folgt also:

$$d(F \cdot x)_k = x_g \cdot dD. \quad (4)$$

Die durch Austausch übertragene Menge der schwerer flüchtigen Komponente, also $d(F \cdot x)_a$, sei außer der Übertragungsfläche der Gleichgewichtsstörung $X - X_g$

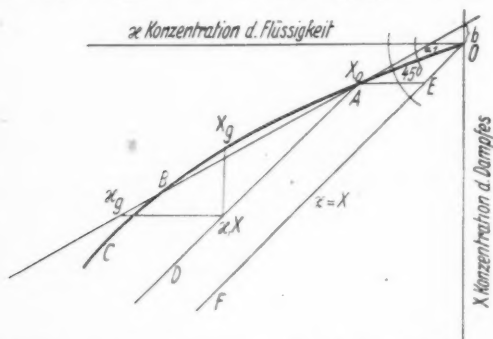


Abb. 2. Gleichgewichtskurve (OAX_gEC) und Bilanzkurve (AX, XD) im x - X -Diagramm

eine Grenzschicht mit dem Konzentrationsgefälle $X - X_g$, durch die hindurch der Stoffaustausch durch Diffusion erfolgen muß. Dies ergibt:

$$d(F \cdot x)_a = k_a \cdot df \cdot (X - X_g). \quad (5)$$

Ähnlich wie die Wärmeübergangszahl k_w kann natürlich auch die Stoffaustauschzahl k_a von einer Reihe von Faktoren, wie Geschwindigkeit, Temperatur, Druck des Dampfes usw. abhängen, jedoch sei in der folgenden Rechnung angenommen, daß sie über die Rohrlänge hin konstant sei.

²⁾ Z. VDI Verfahrenstechnik 1939, 39/55.

Es handelt sich hierbei um einen reinen Austausch, d. h. während ein gewisser Anteil der schwerer flüchtigen Komponente kondensiert, verdampft ein entsprechender Anteil der leichter flüchtigen Komponente. Die Gesamtmenge von Flüssigkeit und Dampf wird durch diesen Vorgang also nicht geändert. Streng genommen würde das allerdings nur gelten, wenn die Verdampfungswärmen der beiden Komponenten gleich sind, was aber bei Stoffen mit nahe beieinander liegenden Siedepunkten — und nur auf solche findet ja das vorliegende Verfahren Anwendung — nach der Troutonschen Regel für das Mol oder für den Normalkubikmeter gerechnet meist der Fall ist. Sind merkbare Abweichungen vorhanden, so ist es am zweckmäßigsten, mit thermisch äquivalenten Mengen zu rechnen, d. h., während man für die eine Komponente mit einer beliebigen Mengeneinheit rechnet, benutzt man als Einheit für die zweite Komponente diejenige Menge, deren Verdampfungswärme gerade derjenigen der Mengeneinheit der ersten Komponenten entspricht.

Die gesamte Zunahme der schwerer flüchtigen Komponente in der Flüssigkeit ist also gegeben durch

$$d(F \cdot x) = d(F \cdot x)_a + d(F \cdot x)_k. \quad (6)$$

Ferner muß für den stationären Betrieb die in das Rohrstück df eintretende Menge der schwerer flüchtigen Komponente gleich der austretenden Menge sein, woraus folgt:

$$D \cdot dX + X \cdot dD = F \cdot dx + x \cdot dF = d(F \cdot x). \quad (7)$$

Durch Zusammenfassung dieser Gln. (1) bis (6) folgt die Beziehung

$$\frac{dx}{df} = \frac{1}{f} \{ (X - X_g) \cdot K + (x_g - x) \}, \quad (8)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt wurde:

$$K = (k_a \cdot r) / (k_w \cdot \Delta). \quad (9)$$

Setzt man in Gl. (6) an Stelle der linken Seite die linke Seite von Gl. (7) ein und verfährt dann wie oben, so gelangt man zu der Beziehung

$$\frac{dX}{df} = \frac{1}{f(1 + D_0/F)} \{ K(X - X_g) + (x_g - X) \}. \quad (10)$$

Bei vorgegebener Gleichgewichtskurve (das ist die Kurve, durch die im X, x -Diagramm die Dampfkonzentration in Abhängigkeit von der damit im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeitskonzentration dargestellt wird) ist eine graphische Integration dieser beiden simultanen Differentialgleichungen an sich möglich, jedoch ziehen wir, um zu möglichst allgemeinen Ergebnissen zu gelangen, die analytische Behandlung vor (vgl. Abb. 2). Um mit der in der Rektifikationstechnik üblichen Darstellungsweise in Einklang zu bleiben, und damit auch „oben“ in der Zeichnung dem Oben im wirklichen Vorgang entspricht, wurde die Achsenrichtung nach links und unten gewählt. Dazu muß die Gleichgewichtskurve $OABC$ durch eine Gleichung dargestellt werden, und zwar approximieren wir sie, was für kürzere Stücke immer zulässig ist, durch eine Gerade AB mit der Gleichung

$$X_g = ax - b. \quad (11)$$

Eine Lösungskurve der simultanen Differentialgleichungen (8) und (10) sei durch die Kurve AD gegeben. Die Koordinaten jedes ihrer Punkte Xx stellen

die Dampf- und Flüssigkeitskonzentrationen dar, die einer bestimmten Stelle des Rohres entsprechen, wobei der Punkt A dem oberen Rohrende entspricht. Sie entspricht der „Austauschgeraden“ der Rektifikationstechnik, jedoch sei hier stattdessen die Bezeichnung „Bilanzkurve“ gewählt. Denn einerseits handelt es sich hier nicht um eine Gerade, und andererseits kann eine derartige Kurve auch berechnet werden für den Fall, daß überhaupt kein Stoffaustausch eintritt ($k_a = 0$). Die Bezeichnung soll daran erinnern, daß sie im wesentlichen aus den beiden Gleichungen (2) und (7), den Bilanzgleichungen für die gesamte Stoffmenge und für die schwerer flüchtige Komponente hervorgegangen ist. Würde die Einstellung des Gleichgewichts im Rohrabchnitt df nicht dauernd durch die von oben einströmende Flüssigkeit und den von unten aufsteigenden Dampf gestört, so würde sich bei festgehaltener Flüssigkeitskonzentration x die Dampfkonzentration X , und bei festgehaltener Dampfkonzentration X die Flüssigkeitskonzentration x , einstellen. Für diese gilt die Beziehung:

$$x_g = \frac{1}{a} X + b/a. \quad (11a)$$

Setzen wir die Ausdrücke (11) und (11a) in (8) und (10) ein und führen an Stelle von f das in der Rektifikationstechnik gebräuchliche Rücklaufverhältnis

$$v = F/D_0 \quad (12)$$

ein, so erhalten wir schließlich die beiden Differentialgleichungen

$$\frac{dx}{dv} = \frac{1}{v} \{-x(aK + 1) + X(K + 1/a) + b/a + bK\} \quad (13)$$

$$\frac{dX}{dv} = \frac{1}{v+1} \{-xaK + X(K + 1/a - 1) + b/a + bK\}. \quad (14)$$

Für $K = 0$, also für verschwindenden Stoffaustausch, der praktisch z. B. dadurch zu realisieren wäre, daß das Kondensat sofort der Berührung mit dem Dampf entzogen wird („offene Kondensation“)⁴⁾, sind diese Gleichungen leicht durch Separation der Veränderlichen zu integrieren. Es folgt für diesen Spezialfall⁵⁾:

$$x = \frac{1+v}{v} \left\{ \left(X_0 + \frac{b}{1-a} \right) (1+v)^{1/a-1} - \frac{b}{1-a} \right\} - \frac{X_0}{v} \quad (15)$$

$$X = \left(X_0 + \frac{b}{1-a} \right) (1+v)^{1/a-1} - \frac{b}{1-a}. \quad (16)$$

Schwieriger gestaltet sich die allgemeine Integration⁶⁾. Für $dx/dv = dX/dv = 0$ ergibt sich als partikulares Integral

$$x_p = X_p = \frac{-b}{1-a}. \quad (17)$$

⁴⁾ H. Hausen in „Der Chemie-Ingenieur“ I/3, Leipzig 1933. — P. Grassmann, Z. VDI Verfahrenstechnik 1944, Heft 3, 63.

⁵⁾ Dieser Fall entspricht dem von E. Kirschbaum (Die chemische Fabrik, 7. Jahrg. S. 109, 1934) berechneten Vorgang, nur daß hier die Ausdrücke analytisch berechnet sind, während bei Kirschbaum die Integration graphisch durchgeführt wird.

⁶⁾ Für die Angabe des Ganges der Integration bin ich Herrn Prof. Dr. O. Scherzer, Darmstadt, zu Dank verpflichtet.

Setzen wir die allgemeine Lösung in der Form $x = x_p + u$ und $X = x_p + U$ an, so erhalten wir nach Elimination von U und dU/dv die Differentialgleichung

$$\frac{d^2u}{dv^2} v(v+1) + \frac{du}{dv} \left[\frac{v}{a} (3a + a^2 K - 1 - aK) + 2 + aK \right] - \frac{u}{a} (1 + aK) (1 - a) = 0. \quad (18)$$

Durch die Substitution $v = -z$ geht diese Gleichung über in eine Gleichung vom Bau der hypergeometrischen Differentialgleichung⁷⁾

$$\frac{d^2u}{dz^2} z(1-z) + \frac{du}{dz} [-z(\alpha + \beta + 1) + \gamma] - u_1 \alpha \beta = 0. \quad (19)$$

Dabei gibt der Vergleich der Koeffizienten die Beziehungen:

$$\alpha = aK - K - 1/a + 1; \quad \beta = 1; \quad \gamma = 2 + aK. \quad (20)$$

Bezeichnet $F(\alpha, \beta, \gamma, z)$ die hypergeometrische Reihe, so stellt sich also das allgemeine Integral für x dar durch:

$$x = x_p + c_1 F(\alpha, \beta, \gamma, z) + c_2 F(\alpha, \beta, \alpha + \beta - \gamma + 1, 1 - z). \quad (21)$$

Am oberen Rohrende, also für $v = 0$ (Punkt A in Abb. 2), muß $x = x_g$ sein, denn hier ist ja nur die Flüssigkeit vorhanden, die sich an eben dieser Stelle aus dem Dampf niedergeschlagen hat und die voraussetzungsgemäß mit diesem im Gleichgewicht steht. Da die 2. Reihe für $z = 0$ divergiert, folgt also:

$$x = \frac{-b}{1-a} + \left(\frac{X_0 + b}{a} + \frac{b}{1-a} \right) F(aK - K - 1/a + 1, 1, 2 + aK, -v).$$

Oder nach einigen Umformungen:

$$x = \frac{X_0 + b}{a} + v \frac{X_0 - aX_0 + b}{a^2} \frac{aK + 1}{aK + 2} \cdot \left[1 + \frac{K + 1/a - aK - 2}{aK + 3} v + \frac{(K + 1/a - aK - 2)(K + 1/a - aK - 3)}{(aK + 3)(aK + 4)} v^2 + \dots \right] \\ = \frac{X_0 + b}{a} + v \frac{X_0 - aX_0 + b}{a^2} \frac{aK + 1}{aK + 2} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n + 1 + aK - K - 1/a)!}{(aK + 2 + n)!} (-v)^n \right]. \quad (22)$$

Speziell für $K = 0$ folgt eine Reihe, die mit der Reihe identisch ist, die man bei Entwicklung von Gl. (15) nach Potenzen von v erhält.

Zur Ableitung der Formel für X wird aus den beiden Differentialgleichungen u und du/dv eliminiert, worauf wieder mit $v = -z$ eine hypergeometrische Differentialgleichung für U sich ergibt. Dabei folgt durch Koeffizientenvergleichung:

$$\alpha = aK - K - 1/a + 1; \quad \beta = 1; \quad \gamma = 1 + aK. \quad (23)$$

Für α und β ergeben sich also wieder dieselben Werte wie nach Gl. (20). Berücksichtigt man, daß für $v = 0$ $X = X_n$ sein muß, so ergibt sich für X zunächst der Ausdruck

$$X = \frac{-b}{1-a} + \left(X_0 + \frac{b}{1-a} \right) \cdot \left[1 - \frac{aK - 1/a - K + 1}{1 + aK} v + \frac{aK - 1/a - K + 1}{1 + aK} \frac{aK - 1/a - K + 2}{2 + aK} v^2 - \dots \right]$$

⁷⁾ Vgl. die bekannten Werke von Riemann-Weber und Whittaker-Watson.

und nach einigen Umformungen:

$$X = X_0 + v \frac{X_0 - X_0 a + b}{a} \quad (24)$$

$$\cdot \left[1 + \frac{K + 1/a - aK - 2}{aK + 2} v + \frac{(K + 1/a - aK - 2)(K + 1/a - aK - 3)}{(aK + 2)(aK + 3)} v^2 + \dots \right]$$

$$= X_0 + v \frac{X_0 - X_0 a + b}{a} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n + 1 + aK - K - 1/a)!}{(aK + n + 1)!} (-v)^n \right].$$

Auch diese Reihe stimmt für $K = 0$ mit derjenigen überein, die man aus Gl. (16) durch Entwicklung nach Potenzen von v erhält. Für $v \rightarrow 0$ folgt nach Gl. (22) und (24) für die Anfangsneigung der Bilanzkurve

$$\left(\frac{dX}{dx} \right)_{v=0} = a \frac{aK + 2}{aK + 1}. \quad (25)$$

Dieser Ausdruck geht für $K \rightarrow \infty$, also für eine unendliche gute Austauschwirkung über in $dX/dx = a$. Wie zu erwarten, fällt also dann die Bilanzkurve mit der Gleichgewichtskurve zusammen: Die herablaufende Flüssigkeit steht dann also dauernd im Gleichgewicht mit dem aufsteigenden Dampf.

Andererseits folgt für $K \rightarrow 0$, also ohne jeglichen Stoffaustausch $dX/dx = 2A$. Für endliche Werte von K ergeben sich also Bilanzkurven, die zwischen der Gleichgewichtskurve, die wir durch eine Gerade ersetzt haben, und einer Geraden mit der doppelten Neigung liegen. Die Bilanzkurven müssen aber auch immer unterhalb der in Abb. 2 gezeichneten Diagonalen OF verlaufen, denn für jeden oberhalb von ihr gelegenen Punkt wäre $X > x$, d. h. der Dampf wäre reicher an der schwerer flüchtigen Komponente als die Flüssigkeit, was physikalisch unmöglich ist. Zu demselben Ergebnis gelangt man jedoch auch, wenn man beachtet, daß die Bilanzkurve für $K = 0$ am höchsten liegt, daß aber für $K = 0$ nach Gl. (15) und (16) für $a < 1$ immer $x \geq X$ folgt.

Für $a = 1/2$ ist die Bilanzkurve mit $K = 0$, wie aus Gl. (15) und (16) folgt, eine Gerade. Auch für $0 < K < \infty$ sind dann die Bilanzkurven, wie die nähere Berechnung zeigt, ungefähr Geraden, so daß sie nach Gl. (25) für verschiedene K -Werte leicht konstruiert werden können.

In den Gleichungen (22) und (24) kann an Stelle des Faktors $(X_0 - X_0 a + b)/a$ nach Gl. (12) auch $x_{00} - X_0$ geschrieben werden. Für das obere Rohrende ist aber $x = x_0$, so daß also dieser Faktor gleich $x_0 - X_0$ oder der in Abb. 2 angegebenen Strecke AE ist. Kann von der Krümmung der Gleichgewichtskurve abgesehen werden, so ist diese Größe X_0 proportional. Die proportionale Reinigungswirkung $(X - X_0)/X_0$ ist also gegeben durch:

$$\frac{X - X_0}{X_0} = v \cdot \text{const} \left[1 + \frac{K + 1/a - aK - 2}{aK + 2} + \dots \right] \quad (26)$$

ist also etg $\alpha_1 - 1$ und in erster Näherung v proportional.

Um eine Vorstellung vom Aussehen der Lösungskurven zu vermitteln, sind in Abb. 3 und 4 die Bilanzkurven für verschiedene Betriebsfälle dargestellt.

Auch für $v \approx 1$ konvergieren für kleines K die ersten Glieder der Reihen meist noch sehr rasch. Trotzdem liegt aber der Hauptwert der abgeleiteten Beziehungen in der Klärung der Verhältnisse nahe dem oberen Rohrende, also $v \ll 1$, da hier auch eine graphische Integration Schwierigkeiten macht. Für große Werte von v , für die die Reihen auch nicht mehr konvergieren würden, ist es dagegen meist

zweckr
groß g
Voraus

Abb. 3

Sin
von G

$x = \frac{X}{t}$

Be
ben w

In
Bilanz
und d
(12) d

Wi
nung z
punkt
Gerad
 $X_2 =$
Da

raden
ist dur
ist für
Gerad
gewich
Für v
kein S
diesen

zweckmäßiger, graphisch zu integrieren, da hier auch die Integrationschritte groß gewählt werden können, während die unserer Rechnung zugrunde liegenden Voraussetzungen (Gl. 11) und (11a) hier doch nicht mehr erfüllt sind.

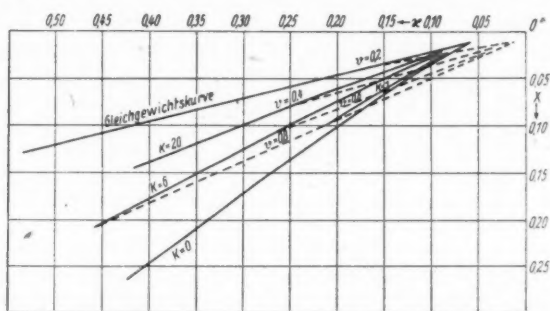


Abb. 3. Bilanzkurven und Linien $v = \text{const}$ für verschiedene K -Werte bei verhältnismäßig flach verlaufender Gleichgewichtskurve

Sind X_1 und X_0 sehr klein, so kann meist b vernachlässigt werden. An Stelle von Gl. (15) und (16) folgt dann für $K = 0$

$$x = \frac{X_0}{v} [(1 + v)^{1/a} - 1], \quad X = X_0 (1 + v)^{1/a-1} \quad \text{oder} \quad X/X_0 = (D/D_0)^{1/a-1}. \quad (27)$$

Beachten wir, daß $X_0 = X_g = a x_0$, so kann die erste Gleichung auch geschrieben werden:

$$\frac{x}{x_0} = a \frac{D_0}{F} [(1 + F/D_0)^{1/a} - 1]. \quad (27a)$$

In den Abbildungen 3 und 4 sind auch die Linien $v = \text{const}$ eingetragen. Aus der Bilanz des Rohres vom oberen Ende bis zum Schnitt x, X folgt: $DX = F \cdot x + X_0 D_0$ und damit mit Gl. (3) und (12) die Beziehung

$$v = \frac{X - X_0}{x - X}. \quad (28)$$

Wie die weitere Rechnung zeigt, ist der Schnittpunkt X_1, x_1 aller dieser Geraden gegeben durch $X_s = x_s = X_0$.

Da die Neigung der Geraden $v = \text{const}$ gegeben ist durch $dX/dx = v/(v+1)$, ist für $v/(v+1) = a$ diese Gerade mit der Gleichgewichtsgeraden parallel. Für $v > a/(1-a)$ tritt also kein Schnittpunkt zwischen diesen beiden Geraden mehr

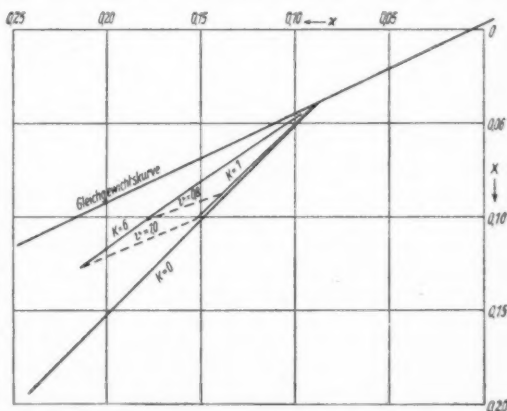


Abb. 4. Bilanzkurven und Linien $v = \text{const}$ bei verhältnismäßig steil verlaufender Gleichgewichtskurve

auf. Für solche Werte von v ist es dann überhaupt nicht mehr möglich, Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit am unteren Rohrende zu erzwingen. Daß solche Fälle eintreten können, ergibt sich z. B. aus folgendem: Wird am oberen Rohrende überhaupt kein Destillat entnommen ($D_0 = 0$, $v = F/D_0 = \infty$), so muß aus Bilanzgründen am unteren Rohrende $x = X$ sein, was natürlich nicht gleichzeitig mit der Bedingung $x = x_0$ erfüllt werden kann. Es ist wahrscheinlich, daß auch für endliche Werte von K derartige Maximalwerte von v auftreten. Dagegen können für $K = 0$ die Gleichungen immer erfüllt werden.

Im Verlauf des Jahres 1944 wurden mehrere Versuche in dieser Richtung mit dem System $N_2 - O_2$ durchgeführt. Wenn sie auch nicht zahlreich genug waren, um die Abhängigkeit von K von den einzelnen Variablen zu ermitteln, so zeigte sich doch immer, daß die Flüssigkeit wesentlich stärker mit Sauerstoff angereichert war, als der Annahme $K = 0$ entsprach. Neben der Kondensation tritt sicher also auch ein recht merkbarer Austausch ein.

Es ist verhältnismäßig einfach, die gewonnenen Beziehungen auch auf den inversen Vorgang, nämlich den der teilweisen Verdampfung eines Gemisches aus zwei Komponenten unter Entgegenführung des Dampfes zur eintretenden Flüssigkeit, anzuwenden. Dies sei einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Frankfurt a. M., Adolf Messer G. m. b. H.

(Bei der Redaktion eingegangen am 11. November 1949.)

En

V
Gren
die e
tierte
der d
zusta
bilan
sität
sind
beide
gewi
Lau
gleic
Korr

V
triff
zwei
sein,
Zwa
tiger
oder
sorb
dies
feren
kom
die
darg
dies
liegt
falle
Med

Energieübergang an der Grenze zweier absorbierender Medien mit einer Anwendung auf die Wärmestrahlung in absorbierenden Körpern

Von C. v. Fragstein

Inhaltsübersicht

Wenn eine ebene Welle, aus einem absorbierenden Medium kommend, an der Grenzfläche gegen ein zweites, durchsichtiges Medium reflektiert wird, findet sich die einfallende Intensität nicht vollständig in der durchgelassenen und der reflektierten wieder. Vielmehr tritt ein weiterer, charakteristischer Intensitätsanteil auf, der durch die Ausbildung einer stehenden Welle in dem absorbierenden Medium zustande kommt. Erst die Hinzunahme dieses Strahlanteils bringt die Energiebilanz an der Grenzfläche ins Gleichgewicht. Die bei gleicher einfallender Intensität durch die Grenzfläche in verschiedenen Richtungen tretenden Intensitäten sind nicht gleich und können bei stark abweichenden Absorptionskoeffizienten in beiden Medien extrem verschiedene Werte annehmen. Die Diskussion dieser in gewisser Weise anomalen Verhältnisse wird benutzt, um an einem Resultat von Laue, in dem er eine Aussage über die in absorbierenden Medien bei Temperaturgleichgewicht sich einstellende spezifische Strahlungsintensität macht, eine Korrektur anzubringen.

Wenn eine ebene Welle der Intensität I_0 auf die Grenzfläche zweier Medien trifft, wird ein gewisser Anteil I_r reflektiert, während ein zweiter Anteil I_d in das zweite Medium eindringt. Es scheint nun eine Forderung des Energieprinzips zu sein, daß stets $I_r + I_d = I_0$ ist. Tatsächlich ist das aber nicht immer der Fall. Zwar ist die genannte Beziehung erfüllt, wenn die Strahlung aus einem durchsichtigen Medium kommend auf die Grenzfläche gegen ein zweites (absorbierendes oder nicht-absorbierendes) trifft, nicht aber, wenn das erste Medium selbst absorbiert. Born und Ladenburg¹⁾ haben darauf aufmerksam gemacht, daß in diesem Falle ein weiterer Intensitätsanteil ins Spiel kommt, der durch die Interferenz der einfallenden und der reflektierten Welle im ersten Medium zustande kommt. Dieser Sachverhalt ist gelegentlich (z. B. in dem Handbuchartikel²⁾ über die elektromagnetische Lichttheorie von Koenig) — ein wenig irreführend — so dargestellt worden als ob die strenge Anwendung der Maxwell'schen Theorie in diesem Falle zu einem Widerspruch gegen das Energieprinzip führte. In Wahrheit liegt natürlich kein solcher Widerspruch vor, sondern die auf die Grenzfläche einfallende Intensität findet sich unvermindert in der Summe der in das zweite Medium ein- und der in das erste Medium zurückströmenden Energie wieder.

¹⁾ Born u. Ladenburg, *Physik. Z.* **12**, 198 (1911).

²⁾ *Handbuch d. Physik*, Bd. XX, 1928, S. 207.

Nur ist letztere nicht identisch mit dem nach den Fresnelschen Formeln berechneten Ausdruck für I_r , sondern sie wird (mit positivem oder negativem Vorzeichen) durch den erwähnten Energieströmungsanteil ergänzt, der durch die Interferenz der einfallenden und der reflektierten Welle erzeugt wird.

Im Folgenden schließen wir uns zunächst eng an die Darstellung von Born und Ladenburg an: Angenommen, es falle eine ebene, linear polarisierte Welle in der z -Richtung senkrecht auf die Grenzfläche zweier absorbierender Medien mit den komplexen Brechungsindizes $n_1 = n_1(1 - i k_1)$ und $n_2 = n_2(1 - i k_2)$; dann lassen sich die elektrische und magnetische Feldstärke in der auffallenden, reflektierten und durchgehenden Strahlung in der folgenden Weise schreiben:

$$E_e = e^{-z k_1 \frac{2\pi}{\lambda_1}} \cos \omega \left(t - \frac{z}{v_1} \right) \quad (3a)$$

$$E_r = -R e^{z k_1 \frac{2\pi}{\lambda_1}} \cos \omega \left(t + \frac{z + \xi_r}{v_1} \right) \quad (3b)$$

$$E_d = D e^{-z k_2 \frac{2\pi}{\lambda_2}} \cos \omega \left(t - \frac{z - \xi_d}{v_2} \right) \quad (3c)$$

$$H_e = \alpha_1 e^{-z k_1 \frac{2\pi}{\lambda_1}} \cos \omega \left(t - \frac{z + \beta_1}{v_1} \right) \quad (3d)$$

$$H_r = \alpha_1 R e^{z k_1 \frac{2\pi}{\lambda_1}} \cos \omega \left(t + \frac{z + \xi_r - \beta_1}{v_1} \right) \quad (3e)$$

$$H_d = \alpha_2 D e^{-z k_2 \frac{2\pi}{\lambda_2}} \cos \omega \left(t - \frac{z - \xi_d + \beta_2}{v_2} \right) \quad (3f)$$

Die Größen R und D sind die speziellen Werte der Reflexions- bzw. Durchlässigkeitskoeffizienten ρ und d für senkrechte Inzidenz. Gegenüber der Schreibweise von Born und Ladenburg (l. c.) wurden folgende Buchstabenersetzungen vorgenommen:

Elektrische Feldstärke E an Stelle von X

magnetische Feldstärke H an Stelle von M

Kreisfrequenz ω an Stelle von ν

Lichtgeschwindigkeit im Medium 1 bzw. 2 v_1 bzw. v_2 an Stelle von ω_1 bzw. ω_2

λ_1, λ_2 sind die Wellenlängen in den beiden Medien, so daß die Beziehung gilt: $v_1 = \lambda_1 \cdot \nu$ und $v_2 = \lambda_2 \cdot \nu$. Die Größen $\frac{\omega \xi_r}{v_1}, \frac{\omega \xi_d}{v_2}, \frac{\omega \beta_1}{v_1}, \frac{\omega \beta_2}{v_2}$ sind die bei Reflexion und beim Grenzdurchtritt auftretenden Phasensprünge der einzelnen Komponenten. Wegen der Grenzbedingungen müssen magnetische und elektrische Feldstärke, die in unserem Fall nur Tangentialkomponenten besitzen, auf beiden Seiten der Grenzfläche stetig ineinander übergeben.

$$E_e + E_r = E_d \quad \text{und} \quad H_e + H_r = H_d \quad \text{für} \quad z = 0. \quad (4)$$

Daraus ergeben sich die folgenden Beziehungen:

$$R_{1,2} \cos \xi_1 \frac{2\pi}{\lambda_1} = \frac{(n_1 - n_2^2) + (n_2^2 k^2 - n_1^2 k_1^2)}{(n_2^2 + n_1)^2 + (n_2 k_2 + n_1 k_1)^2} \quad (5a)$$

$$R_{1,2} \sin \xi_r \frac{2\pi}{\lambda_1} = \frac{2 n_1 n_2 (k_1 - k_2)}{(n_2 + n_1)^2 + (n_2 k_2 + n_1 k_1)^2} \quad (5b)$$

$$D_{1,2} \cos \xi_d \frac{2\pi}{\lambda_2} = \frac{n(n+n_2) + n_1 k(n_1 k + n_2 k_2)}{(n_2 + n)^2 + (n_2 k_2 + n_1 k)^2} \cdot 2 \quad (5c)$$

$$D_{1,2} \sin \xi_d \frac{2\pi}{\lambda_2} = \frac{n_1(nk + n_2 k_2) - nk(n+n_2)}{(n_2 + n_1)^2 + (n_2 k_2 + n_1 k_1)^2} \cdot 2 \quad (5d)$$

und

$$\alpha_1 \cos \beta_1 \frac{2\pi}{\lambda_1} = n_1 \quad (6a) \quad \alpha_2 \cos \beta_2 \frac{2\pi}{\lambda_2} = n_2 \quad (6c)$$

$$\alpha_1 \sin \beta_1 \frac{2\pi}{\lambda_1} = n_1 k_1 \quad (6b) \quad \alpha_2 \sin \beta_2 \frac{2\pi}{\lambda_2} = n_2 k_2 \quad (6d)$$

[Bei Born und Ladenburg ist in den Gleichungen (5c) und (5d) der Faktor 2 auf der rechten Seite vergessen.] Der Index $_{1,2}$ soll dabei auf die Richtung (Übergang vom Medium 1 nach Medium 2) hinweisen. Für das Reflexionsvermögen R^2 bzw. die Durchlässigkeit D^2 erhält man die folgenden Werte:

$$R_{1,2}^2 = \frac{(n_2 - n)^2 + (n_2 k_2 - n k)^2}{(n_2 + n)^2 + (n_2 k_2 + n k)^2} \quad (7)$$

$$D_{1,2}^2 = \frac{4n^2(1 + k_1^2)}{(n_2 + n)^2 + (n_2 k_2 + n k)^2} \quad (8)$$

Bezeichnet man die einfallende Intensität I_e mit 1, dann ist die durchgelassene Intensität I_d :

$$J_{d(1,2)} = \frac{n_2}{n_1} \cdot D_{1,2}^2 = 4 \frac{n n_2 (1 + k_1^2)}{(n_2 + n)^2 + (n_2 k_2 + n k)^2} = \delta_{1,2} \quad (9)$$

Dieser Ausdruck ist nicht invariant gegen die Vertauschung der Indizes 1 und 2, im Gegensatz zu dem für die reflektierte Intensität: $I_r = R_{1,2}^2 = R_{2,1}^2$. Die bei gleicher einfallender Intensität in verschiedenen Richtungen durch eine Grenzfläche zwischen zwei absorbierenden Medien senkrecht hindurchtretenden Intensitäten verhalten sich nach Gl. (9) wie $\frac{1 + k_1^2}{1 + k_2^2}$.

Das scheint zunächst zu einer unhaltbaren Konsequenz zu führen. Nimmt man z. B. als Grenzfläche eine solche zwischen Luft oder Vakuum gegen Silber bei einer Lichtwellenlänge von etwa $600 \text{ m}\mu$ (im Vakuum gemessen), dann ist die in Richtung Luft—Metall hindurchgelassene Intensität (bezogen auf die einfallende) etwa 4,7%, die in Richtung Metall—Luft hindurchtretende aber wegen des großen Absorptionsindex (bei Born und Ladenburg Extinktionskoeffizient genannt) von Silber ($k = 20,4$) um den Faktor $1 + k^2 = 417$ mal größer. Es werden hier also rund 2000%, d. h. der zwanzigfache Betrag der einfallenden Intensität durchgelassen. Dieses zunächst so paradox erscheinende Ergebnis findet sich experimentell bestätigt und läßt sich auf folgende Weise verdeutlichen: Ein senkrecht auf eine Metallfolie fallender Lichtstrahl erfährt beim Durchsetzen der Folie dreierlei abschwächende Wirkungen:

1. wird er beim Durchtritt durch die Grenzfläche Luft—Metall um den Faktor

$$\delta_{1,2} = \frac{n_2}{n_1} \cdot D_{1,2}^2,$$

2. beim Durchsetzen der Folie infolge von Absorption um den Faktor $e^{-2\beta}$ in seiner Intensität herabgesetzt, wobei $\beta = 2\pi \cdot n_2 \cdot k_2 \cdot d/\lambda$ (λ = Wellenlänge in Luft, d = Schichtdicke) ist und

3. schließlich wird die Grenzfläche Metall—Luft passierende Intensität nochmals um den Faktor $\delta_{2,1} = \frac{n}{n_2} \cdot D_{2,1}^2 = \delta_{1,2} \cdot (1 + k_2^2)$ vermindert.

Setzt man die primär einfallende Intensität = 1, so ist die hindurchgelassene

$$I_d = \delta_{1,2} \cdot e^{-2\beta} \cdot \delta_{2,1}. \quad (10)$$

Wählt man die Schichtdicke der Folie zu $60 \text{ m}\mu$ und benutzt Licht der Wellenlänge von $600 \text{ m}\mu$, so daß $d/\lambda = 1/10$ ist, so ergibt sich unter Verwendung der oben angegebenen Zahlenwerte für n und k folgender Wert für I_d :

$$I_d = \underbrace{0,047}_{\delta_{1,2}} \times \underbrace{0,018}_{e^{-2\beta}} \times \underbrace{417 \cdot 0,047}_{\delta_{2,1}} = 1,7\%$$

ein Wert, der durchaus mit den experimentell gefundenen Werten übereinstimmt⁹⁾.

Wäre die an den Grenzflächen durchgelassene Intensität in beiden Richtungen die gleiche, z. B. gleich der in Richtung Luft—Metall hindurchtretenden (was ja bei isolierenden Medien stets der Fall ist), wäre also $\delta_{1,2} = \delta_{2,1} = 0,047$, so wäre die erwähnte Silberfolie für praktische Messungen absolut undurchlässig. Die die Folie durchdringende Intensität betrüge dann nur $0,02\%$ im Gegensatz zum Experiment.

Daß man die Schwächung eines Lichtstrahles beim Durchsetzen einer Metallfolie in der angegebenen Weise als aus drei Quellen stammend interpretieren kann, ist in unserem Falle dadurch gerechtfertigt, daß die Schicht noch so dick gewählt wurde, daß die von der Rückseite der Folie ins Metall reflektierte Welle auf dem Rückweg durch Absorption genügend stark geschwächt wird und damit die an der vorderen Grenzfläche bestehenden Feldverhältnisse durch Interferenz nicht mehr wesentlich geändert werden. In Übereinstimmung mit dieser Überlegung findet man auch, daß eine von Murmann [l. c. Gl. (6a)] streng abgeleitete Formel für die Durchlässigkeit einer Metallfolie in unseren Ausdruck übergeht, wenn man den Grenzfall $e^{2\beta} \gg 1$ betrachtet und außerdem $n_1 = n_2$ setzt. Für sehr dünne Schichten (bei Silber z. B. kleiner als $60 \text{ m}\mu$) kommt allmählich die an der Rückseite Metall—Luft reflektierte Intensität auch an der Vorderseite zur Geltung, und es gilt dann die Murmannsche Formel in extenso (das Problem ist übrigens von Drude in Vollständigkeit behandelt worden. Murmann hat aber wohl als Erster einen relativ handlichen, reellen Ausdruck für die reflektierte und die durchgelassene Intensität abgeleitet).

Kehren wir nun wieder zu dem Falle einer einzigen Grenzfläche zurück. Die durchgelassene Intensität ergab sich dabei streng aus den Fresnelschen Formeln. Man kann sich aber leicht überzeugen, daß die von der Grenzfläche ins erste Medium zurückströmende Energie nicht allein derjenige Energiebetrag ist, den man nach den Fresnelschen Formeln als reflektierte Energie bezeichnet, sondern daß zu dieser reflektierten Energie noch ein weiterer Betrag hinzutritt, der die Energiebilanz in der Grenzfläche erst ins Gleichgewicht bringt; denn nach Gl. (7) ist der reflektierte Anteil (hierunter wird immer der nach den Fresnelschen Formeln berechnete, also unvollständige Intensitätsbetrag verstanden), invariant gegen eine Vertauschung der Indizes 1 und 2. Falls nun dieser reflektierte Betrag tatsächlich den Gesamtbetrag der ins Medium 1 zurückflutenden Energie darstellte, müßte sich die durchgelassene Intensität als Differenz $1 - R^2$ darstellen lassen, wenn man die einfallende Intensität mit 1 bezeichnet. Da diese Differenz aber in beiden Richtungen die gleiche ist, müßten auch die durchgelassenen Intensitäten gleich sein im Widerspruch zu der Gl. (9) und zum Ex-

⁹⁾ Murmann, Z. Physik 80, 169 (1933).

periment (wir hatten ja im Gegenteil gefunden, daß die in Richtung Metall—Luft übergehende Intensität in dem betrachteten Fall einer dünnen Silberfolie ungefähr 400mal so groß ist, wie in umgekehrter Richtung). Diese außergewöhnlichen Verhältnisse müssen etwas näher diskutiert werden: Wenn wir mit Born und Ladenburg den zeitlichen Mittelwert des Poyntingschen Vektors bilden, dann ergibt sich im ersten Medium, in dem die resultierende elektrische Feldstärke $E_e + E_r$ und die resultierende magnetische Feldstärke $H_e + H_r$ herrscht:

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{c}{4\pi} \frac{1}{T} \int_0^T (E_e + E_r) (H_e + H_r) dt,$$

wobei T die Periodendauer bedeutet. Dieses Integral $\bar{\mathcal{E}}$ läßt sich als Summe dreier Integrale darstellen, die wir mit $\bar{\mathcal{E}}_e$, $\bar{\mathcal{E}}_r$ und $\bar{\mathcal{E}}_{e,r}$ abkürzen wollen:

$$\bar{\mathcal{E}} = \underbrace{\frac{c}{4\pi} \frac{1}{T} \int_0^T E_e H_e dt}_{\bar{\mathcal{E}}_e} + \underbrace{\frac{c}{4\pi} \frac{1}{T} \int_0^T E_r H_r dt}_{\bar{\mathcal{E}}_r} + \underbrace{\frac{c}{4\pi} \frac{1}{T} \int_0^T (E_e H_r + E_r H_e) dt}_{\bar{\mathcal{E}}_{e,r}} \quad (13)$$

$\bar{\mathcal{E}}_e$ bezeichnet die einfallende, $\bar{\mathcal{E}}_r$ die reflektierte Intensität. Ihr Betrag ist

$$\bar{\mathcal{E}}_e = \frac{c}{8\pi} n_1 \cdot e^{-2k_1 \frac{2\pi z}{\lambda_1}} \quad (14a)$$

$$\bar{\mathcal{E}}_r = \frac{c}{8\pi} n_1 R_{1,2}^2 e^{\frac{2k_1 2\pi z}{\lambda_1}} \quad (14b)$$

Der gemischte Strömungsvektor $\bar{\mathcal{E}}_{e,r}$ berechnet sich zu:

$$\bar{\mathcal{E}}_{e,r} = \frac{c}{4\pi} n_1 k_1 \cdot R_{1,2} \sin \omega \frac{2z + \xi_r}{v_1}$$

bzw. in der Grenzfläche $z = 0$

$$\bar{\mathcal{E}}_{e,r} = \frac{c}{4\pi} n_1 k_1 \cdot R_{1,2} \sin \frac{\omega \xi_r}{v_1} = \frac{c}{4\pi} n_1 k_1 \frac{2n_2 n_1 (k_1 - k_2)}{(n_2 + n_1)^2 + (n_2 k_2 + n_1 k_1)^2} \quad (15)$$

[bei Born und Ladenburg (l. c. S. 201) fehlt wiederum ein Faktor 2]. Im zweiten Medium ist:

$$\bar{\mathcal{E}}_d = \frac{c}{8\pi} n_2 \cdot D_{1,2}^2 \cdot e^{-2k_2 \frac{2\pi z}{\lambda_2}} \quad (16)$$

Setzt man für R , R^2 und D^2 die Werte aus den Gl. (7) und (8) ein, so läßt sich durch eine einfache Rechnung zeigen, daß in der Grenzfläche

$$\bar{\mathcal{E}}_e - \bar{\mathcal{E}}_r + \bar{\mathcal{E}}_{e,r} = \bar{\mathcal{E}}_d \text{ ist.}$$

Das Energieprinzip ist also tatsächlich nicht verletzt. Das Defizit zwischen $1 - R_{1,2}^2$ und der ins zweite Medium übertretenden Energie wird von dem gemischten Vektor $\bar{\mathcal{E}}_{e,r}$ gedeckt. Es fragt sich nun, welche Bewandnis es mit diesem Vektor hat. Zunächst lehrt die Gl. (15), daß dieser Vektor nur dann von Null verschieden ist, wenn $k_1 \neq 0$, d. h. wenn das erste Medium ein absorbierendes ist. In der Grenzfläche $z = 0$ verschwindet $\bar{\mathcal{E}}_{e,r}$ nicht nur, wenn $k_1 = 0$, sondern auch noch, wenn $k_1 = k_2$, d. h. wenn die beiden Medien gleiche Absorptionsindizes haben. Der Vektor $\bar{\mathcal{E}}_{e,r}$ ist räumlich periodisch mit dem Abstand von der Grenzfläche z . Er ist entweder senkrecht auf die Grenzfläche hin oder von ihr weggerichtet.

Seine physikalische Bedeutung läßt sich auf folgende Weise beschreiben: Wenn eine ebene Welle senkrecht auf die Grenzfläche zu einem optisch dichteren Medium trifft, entsteht durch Überlagerung der einfallenden und der reflektierten Welle eine stehende Welle, die sich im Falle 100proz. Reflexion in aller Vollkommenheit ausbildet. Die Knoten besitzen für alle Zeiten die Intensität 0 und die Bäuche die vierfache Intensität (entsprechend der Amplitudenverdopplung) der einfachen Welle. Ist das Reflexionsvermögen kleiner als 1, so entsteht das Bild einer stehenden Welle, die von einer in Richtung auf die Grenzfläche hin fortschreitenden überlagert ist. Die Knoten besitzen in diesem Falle einen von Null verschiedenen zeitlichen Mittelwert der Energie, der von der fortschreitenden Welle herrührt. Wir wollen diesen allgemeineren Fall auch noch als (unvollkommene) stehende Welle bezeichnen. Ein weiterer, wichtiger Unterschied ergibt sich je nach der Art des Mediums, in dem die stehende Welle zustande kommt. In einem isolierenden Medium kann eine stehende Welle auch ohne Energienachlieferung auf die Dauer aufrecht erhalten werden, da wegen der mangelnden Leitfähigkeit an keiner Stelle Energie in Joulesche Wärme umgesetzt wird. Anders ist es aber in einem absorbierenden Medium. Hier findet Energievernichtung durch Joulesche Wärme statt, und zwar mit räumlich periodisch veränderlicher Stärke. In den Bäuchen der elektrischen Feldstärke wird pro cm^3 und sec mehr Energie verbraucht als in den Knoten⁴⁾. Es muß deshalb durch einen geeigneten Nachlieferungsmechanismus den Stellen erhöhten Energieverbrauchs mehr Energie zur Verfügung gestellt werden als den Stellen minderen Energiebedarfs. Die geforderte Energieverteilung leistet der Strömungsvektor $\overline{\mathfrak{S}}_{e,r}$. Die im ersten Medium in Wärme verwandelte Energie ist proportional $\sigma(E_e + E_r)^2$, wobei $E_e + E_r$ die resultierende, elektrische Feldstärke ist. Diese sekundlich verzehrte Energie läßt sich analog der Aufteilung der Energiestromung ebenfalls in drei Anteile zerlegen, in $\sigma \overline{E_e^2}$, $\sigma \overline{E_r^2}$ und $2\sigma \overline{E_e \cdot E_r}$. Der erste Betrag ist die pro cm^3 und sec absorbierte Energie der einfallenden, der zweite der entsprechende Betrag der reflektierten Welle. Der dritte Anteil aber rührt von der Interferenz der einfallenden und reflektierten Welle her und steht in unmittelbarem Zusammenhange mit dem gemischten Strömungsvektor $\overline{\mathfrak{S}}_{e,r}$. Der Energiebedarf infolge Absorption der einfallenden und der reflektierten Welle $\sigma \overline{E_e^2}$ bzw. $\sigma \overline{E_r^2}$ wird durch die Divergenz von $\overline{\mathfrak{S}}_e$ bzw. $\overline{\mathfrak{S}}_r$ gedeckt (div \mathfrak{S} reduziert sich in unserem Falle auf $\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial z}$). Für den durch den Ausdruck $2\sigma \overline{E_e \cdot E_r}$ bezeichneten Energiebedarf (bzw. -überschuß) aber läßt sich zeigen, daß er durch die Divergenz des gemischten Energiestromungsvektors $\text{div } \overline{\mathfrak{S}}_{e,r}$ befriedigt wird. Mit Verwendung der Ansätze für E_e und E_r ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 (E_e + E_r)^2 &= \left\{ e^{-z k_1 \frac{2\pi}{\lambda_1}} \cos \omega \left(t - \frac{z}{v_1} \right) - R \cdot e^{z k_1 \frac{2\pi}{\lambda_1}} \cos \omega \left(t + \frac{z + \xi_r}{v_1} \right) \right\}^2 \\
 &= e^{-2z k_1 \frac{2\pi}{\lambda_1}} \cos^2 \omega \left(t - \frac{z}{v_1} \right) + R^2 \cdot e^{2z k_1 \frac{2\pi}{\lambda_1}} \cos^2 \omega \left(t + \frac{z + \xi_r}{v_1} \right) \\
 &\quad - 2R \cos \omega \left(t - \frac{z}{v_1} \right) \cos \omega \left(t + \frac{z + \xi_r}{v_1} \right).
 \end{aligned} \quad (18)$$

⁴⁾ Wobei vorausgesetzt ist, daß auch in den Knoten wegen unvollständiger Reflexion die mittlere elektrische Feldstärke von 0 verschieden ist.

Bildet man den zeitlichen Mittelwert der während einer Periode im cm^3 in Wärme umgesetzten Energie⁵⁾, so erhält man

$$\sigma(\overline{E_e + E_r}) = \sigma \cdot \overline{E_e} + \sigma \cdot \overline{E_r} + 2\sigma \overline{E_e \cdot E_r} \quad (19)$$

$$= \frac{n_1^2 k_1 \nu}{2} e^{-2z k_1 \frac{2\pi}{\lambda_1}} + R^2 \cdot \frac{n_1^2 k_1 \nu}{2} e^{2z k_1 \frac{2\pi}{\lambda_1}} - R n_1^2 k_1 \nu \cos\left(\frac{2z + \xi_r}{v_1}\right),$$

indem man von der Beziehung

$$\sigma = n k^2 \cdot \nu$$

Gebrauch macht.

Betrachtet man andererseits den durch $\overline{\mathcal{E}_{e,r}}$ verursachten Energieverlust oder -gewinn in einer Schicht von 1 cm^2 Querschnitt und von der Schichtdicke dz , dann ist dieser gleich der Differenz:

$$\overline{\mathcal{E}_{e,r}}(z + dz) - \overline{\mathcal{E}_{e,r}}(z)$$

$$\overline{\mathcal{E}_{e,r}}(z + dz) - \overline{\mathcal{E}_{e,r}}(z) = -\frac{c}{4\pi} n_1 k_1 R \sin \omega \frac{2z + \xi_r}{v_1}$$

$$+ \frac{c}{4\pi} n_1 k_1 R \sin \omega \frac{2(z + dz) + \xi_r}{v_1} \quad (20)$$

oder wenn man den zweiten Ausdruck nach Taylor entwickelt:

$$= \frac{c}{4\pi} n_1 k_1 R \frac{2\omega dz}{v_1} \cos \frac{2z + \xi_r}{v_1} = R n_1^2 k_1 \nu dz \cos \omega \frac{2z + \xi_r}{v_1}. \quad (21)$$

Setzt man hierin schließlich $dz = 1$, d. h. bezieht man die Energie auf 1 cm^3 , so ergibt sich Übereinstimmung zwischen dem Ausdruck (21) und dem 3. Term in Ausdruck (19). Damit wird die Funktion des Vektors $\overline{\mathcal{E}_{e,r}}$ deutlich. Er sorgt für den Energienachschub an die Stellen erhöhten Verbrauchs (Bäuche) bzw. führt Energie von den Stellen geringeren Verbrauchs (Knoten) ab. Er besitzt also wesentlich nur regulierende Eigenschaften. Das in Richtung z über eine halbe Wellenlänge oder ein Vielfaches von ihr erstreckte Integral von $\text{div } \overline{\mathcal{E}_{e,r}}$ ergibt den Wert Null. Der Vektor $\overline{\mathcal{E}_{e,r}}$ bzw. seine Divergenz erzeugt also, außer in unmittelbarer Nachbarschaft der Grenzfläche (welch letzterer Fall noch besonders diskutiert werden muß) im räumlichen Mittel keine zusätzliche Energie. Er ist also nicht etwa der Ausdruck für eine zusätzliche Dämpfung, sondern ist ein reiner Verteilungsvektor. In dem Intervall von $z = -\frac{\xi_r}{2}$ bis $z = 0$, d. h. dicht an der

Grenzfläche ist allerdings das Integral über $\text{div } \overline{\mathcal{E}_{e,r}}$ von 0 verschieden, da im allgemeinen die stehende Welle an der Grenzfläche keinen Knoten besitzt (dies trifft nur zu, falls die Absorptionsindizes der beiden Medien k_1 und k_2 gleich sind), das Integral also nicht über eine vollständige, halbe Wellenlänge zu erstrecken ist.

Da die Größe $\frac{\omega \xi_r}{v_1}$, die die Phasenverschiebung zwischen E_e und E_r bzw. zwischen H_e und H_r mißt, durch die Beziehung (5b) festgelegt ist, k und n aber stets positive Größen sind, muß $\frac{\omega \xi_r}{v_1}$ zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ bzw. zwischen 0 und $-\frac{\pi}{2}$

⁵⁾ Dies ist nicht die tatsächlich in 1 cm^3 des absorbierenden Mediums umgesetzte Energie. Um diese zu gewinnen, müßte man auch eine räumliche Integration ausführen. Der verwandte Energieausdruck, der für ein kleines Volumenelement $d\tau$ gilt, ist nur der bequemerem Schreibweise wegen auf 1 cm^3 bezogen worden.

liegen, wenn $k_1 > k_2$ bzw. $k_1 < k_2$ ist, d. h. aber: der Vektor $\vec{S}_{e,r}$ ist an der Grenzfläche $z = 0$ im ersten Falle auf das 2. Medium hin gerichtet, im zweiten Falle von ihm weggerichtet. Er wirkt also im Sinne einer Verminderung bzw. Vermehrung der reflektierten Energie und kann diese sogar um ein Beträchtliches überwiegen (s. Beispiel mit der Silberfolie), falls $k_1 - k_2$ große Werte annimmt. Die Quelle für diese zusätzliche Energie liegt in dem Intervall $z = -\frac{\xi_r}{2}$ bis $z = 0$, in dem also gewissermaßen eine zusätzliche negative oder positive Absorption stattfindet.

Eine interessante Konsequenz hat die Ungültigkeit der Beziehung:

$$1 - R_{1,2}^c = \frac{n_2}{n_1} \cdot D_{1,2}^c,$$

bzw. der entsprechenden

$$1 - R_{2,1}^s = \frac{n_1}{n_2} \cdot D_{2,1}^s,$$

für die Theorie der Wärmestrahlung in absorbierenden Medien. Laue*) hat bereits 1910 das Kirchhoffsche Gesetz auf den Fall absorbierender Medien erweitert und dabei gefunden, daß der Ausdruck: $\frac{\mathfrak{R}_\nu}{n^2(1+k^2)} = K(T, \nu)$ (\mathfrak{R}_ν = spezifische Intensität der Strahlung) eine universelle Funktion der Temperatur T und der Frequenz ν ist. (In durchsichtigen Medien ist bekanntlich der Quotient $\frac{\mathfrak{R}_\nu}{n^2}$ eine von den besonderen Stoffeigenschaften unabhängige Funktion.) Allerdings gelangt er zu diesem Schluß auf Grund der bei absorbierenden Medien eben nicht mehr zutreffenden Annahme, daß $1 - R^2 = I_a$ sei, worauf bereits Born und Ladenburg (l. c.) aufmerksam machten. Die beiden Autoren haben aber in der gleichen Veröffentlichung nachzuweisen versucht, daß unter gewissen Voraussetzungen, die nach ihrer Meinung stets erfüllt sein müßten, trotz dieser falschen Prämisse das Resultat der Laueschen Untersuchung unverändert erhalten bliebe?).

Born und Ladenburg geben auf Seite 201 an, daß die Beziehung $1 - R^2 = I_a$ auch bei absorbierenden Medien noch gelten soll, falls man die Annahme macht, daß das einfallende und das reflektierte Licht in der Nähe der Grenzfläche nur über eine relativ kleine Strecke l interferenzfähig sei. Da sie die Größe von l aber nicht weiter abschätzen, muß man wohl annehmen, daß l , wenn auch klein, doch sicherlich noch viele Wellenlängen enthalten muß, indem man etwa die Analogie mit dem Verschwinden der Farben dünner Blättchen oberhalb einer bestimmten Schichtdicke heranzieht. Die von Born und Ladenburg angegebene Formel:

$$Q = l \cdot \sigma \left(\frac{1 - R^2}{2} + \dots \right)$$

geht aber aus der strengen Formel:

$$Q = \frac{\sigma}{4} \cdot \frac{\omega_1}{\kappa_1 \nu} \left\{ \left(1 - e^{-\frac{2l\kappa_1 \nu}{\omega_1}} \right) + R^2 \left(1 - e^{-\frac{2l\kappa_1 \nu}{\omega_1}} \right) \right\} + \dots,$$

die sie in der Fußnote mitteilen, nur für den Fall hervor, daß man $\frac{2l\kappa_1 \nu}{\omega_1}$ als klein gegen 1 annimmt, welch letztere Einschränkung wegen der Beziehung $\frac{2l\kappa_1 \nu}{\omega_1} = \frac{2l\kappa_1 2\pi}{\lambda_1}$.

*) Laue, Ann. Physik 32, 1090 (1910).

?) Born u. Ladenburg, l. c. S. 201.

(ν ist bei Born und Ladenburg die Kreisfrequenz, ω_1 die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im ersten Medium, κ der in der vorliegenden Darstellung k genannte Absorptionsindex), aber bei großem κ_1 gleichbedeutend mit $\frac{l}{\lambda_1} < \frac{1}{4\pi\kappa_1} < 1$ ist.

Nur in diesem Falle wird auch tatsächlich $Q < 1$ einfallende Energie.

Es ist schwer einzusehen, warum bereits auf einer so kleinen Strecke l , die bei Silber z. B. $\sim 1/200$ Wellenlänge beträgt, die Interferenzfähigkeit erloschen sein sollte.

Ich bin unter wesentlicher Beibehaltung der von Laue benutzten Schlußweise, aber unter Berücksichtigung der im Vorangehenden geschilderten anomalen Verhältnisse bei der Reflexion an der Grenzfläche zweier absorbierender Medien zu einem anderen Ergebnis gekommen, das ich im folgenden mitteilen will:

Es wird wie bei Laue die Energiebilanz an der Grenzfläche zweier absorbierender Medien, die miteinander im thermischen Gleichgewicht stehen, betrachtet. Hierbei wird aber nicht das Integral über die gesamte Energie, die durch die Grenzfläche in beiden Richtungen übergeht, abgeschätzt, sondern nur diejenigen Energiebeträge, die in korrespondierenden Strahlenbündeln der beiden Medien enthalten sind (siehe z. B. Schaefer, Theoretische Physik, Band III, 1 S. 771) „Korrespondierend“ in bezug auf ein zweites soll ein Strahlenbündel dann heißen, wenn es aus diesem durch Brechung an der Grenzfläche hervorgeht. Wegen des Temperaturgleichgewichtes ist die in korrespondierenden Strahlenbündeln transportierte Energie in beiden Richtungen die gleiche.

Es wäre schwierig, die Betrachtung bei beliebigem Einfallswinkel auszuführen, wegen der komplizierten Brechungsverhältnisse in absorbierenden Substanzen und wegen der dann auftretenden inhomogenen Wellen. Glücklicherweise werden aber die Verhältnisse bei senkrechter Inzidenz denkbar einfach: In diesem Falle geht das komplexe Brechungsgesetz in das einfache Snelliussche über:

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (22)$$

θ_1, θ_2 sind die Winkel zwischen Strahl und Lot in beiden Medien, n_1 und n_2 die reellen Brechungsquotienten der beiden Medien (gegen Vakuum). Es gilt also für das Verhältnis der räumlichen Winkel $d\Omega_1$ und $d\Omega_2$ der korrespondierenden Strahlenbündel die gleiche Beziehung wie in dem ähnlichen Fall für isolierende Medien (siehe z. B. Schaefer, Theoretische Physik, Bd. III, 1 S. 772)

$$\frac{d\Omega_1}{d\Omega_2} = \frac{\sin \theta_1 \cos \theta_1 d\theta_1 d\varphi}{\sin \theta_2 \cos \theta_2 d\theta_2 d\varphi} = \frac{n_2^2}{n_1^2} \quad (23)$$

Die aus dem Medium 1 innerhalb des Bündels $d\Omega_1$ durch das Flächenelement $d\sigma$ der Grenzfläche in der Zeit dt in das Bündel $d\Omega_2$ des 2. Mediums übertretende Energie ist demnach

$$\mathfrak{R}_1 \left\{ \frac{|d_{1,2}^p|^2 + |d_{1,2}^s|^2}{2} \right\} \cdot \frac{n_2}{n_1} \sin \theta_1 \cos \theta_1 d\theta_1 d\sigma d\varphi dt.$$

Die in umgekehrter Richtung innerhalb der gleichen Bündel übergehende Energie ist

$$\mathfrak{R}_2 \left\{ \frac{|d_{2,1}^p|^2 + |d_{2,1}^s|^2}{2} \right\} \cdot \frac{n_1}{n_2} \sin \theta_2 \cos \theta_2 d\theta_2 d\sigma d\varphi dt.$$

Die Größen $|d_{1,2}^p|^2$, $|d_{1,2}^s|^2$ und $|d_{2,1}^p|^2$, $|d_{2,1}^s|^2$ sind die Durchlässigkeiten in der einen oder anderen Richtung für parallel bzw. senkrecht polarisiertes Licht. Macht man von der Beziehung (23) Gebrauch und berücksichtigt außerdem, daß nach

Gl. (8) die Durchlässigkeiten für unpolarisiertes Licht, die bei senkrechtem Einfall mit den Größen $|d^p|^2$ und $|d^s|^2$ identisch werden, für senkrechten Einfall sich wie $\frac{n_2^2(1+k_2^2)}{n_1^2(1+k_1^2)}$ verhalten, dann ergibt sich:

$$\frac{\mathfrak{R}_1(1+k_1^2)}{n_1^2} = \frac{\mathfrak{R}_2(1+k_2^2)}{n_2^2} \quad (24)$$

im Gegensatz zu der Laueschen Formel

$$\frac{\mathfrak{R}_1}{n_1^2(1+k_1^2)} = \frac{\mathfrak{R}_2}{n_2^2(1+k_2^2)} \quad (25)$$

Hierbei wurde die Lauesche Spezialisierung (l. c. S. 1091) auf den Fall:

$$n_1^2(1+k_1^2) = n_2^2(1+k_2^2) \quad \text{und} \quad \vartheta_1 = \vartheta_2$$

nicht benutzt, sondern die Wahl der aneinandergrenzenden Medien blieb frei.

Schließen wir uns andererseits an diesen Spezialfall an und stellen uns außerdem auf den Standpunkt, daß wir die Werte für die Durchlässigkeiten noch nicht kennen, so können wir umgekehrt ohne besondere Rechnung das Verhältnis der Durchlässigkeiten gewinnen, das sich natürlich in Übereinstimmung mit der durch explizite Rechnung gewonnenen Gl. (8) für die Durchlässigkeiten ergibt:

Die von Laue auf S. 1090 durchgeführte Überlegung über die Gleichheit der Quadrate der Reflexionskoeffizienten $|p_{1,2}|^2$ und $|p_{2,1}|^2$ bzw. $|s_{1,2}|^2$ und $|s_{2,1}|^2$, die für den Spezialfall $n_1^2(1+k_1) = n_2^2(1+k_2)$ und $\vartheta_1 = \vartheta_2$ gilt, läßt sich nämlich wörtlich auf die Durchlässigkeitskoeffizienten übertragen. In diesem Falle gilt also auch

$$|d_{1,2}^s|^2 = |d_{2,1}^s|^2 \quad \text{und} \quad |d_{1,2}^p|^2 = |d_{2,1}^p|^2.$$

Dann ergibt die gleiche Energiebilanz wie bisher

$$\frac{\mathfrak{R}_1}{n_1^2} = \frac{\mathfrak{R}_2}{n_2^2} \quad (26)$$

oder da wegen unserer Spezialisierung $\frac{n_2^2}{n_1^2} = \frac{1+k_2^2}{1+k_1^2}$ ist, wieder

$$\frac{\mathfrak{R}_1(1+k_1^2)}{n_1^2} = \frac{\mathfrak{R}_2(1+k_2^2)}{n_2^2}.$$

Die Gleichheit der Durchlässigkeitskoeffizienten bei senkrechtem Einfall für senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene schwingendes Licht und daher auch für unpolarisiertes Licht

$$D_{1,2}^s = D_{2,1}^s$$

ist aber in Übereinstimmung mit Gl. (8) wenn, wie vorausgesetzt,

$$n_1(1+k_1^2) = n_2(1+k_2^2)$$

gesetzt wird.

Herrn Prof. Clemens Schaefer bin ich für den Hinweis auf die Problemstellung und für zahlreiche wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. In gleicher Weise schulde ich Herrn Prof. von Laue Dank, der die Freundlichkeit hatte, das Manuskript kritisch durchzusehen.

Köln, II. Physikalisches Institut.

(Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1949.)

Über die Grundlagen der Thermodynamik irreversibeler Prozesse

Von Henning Müller

Inhaltsübersicht

Die beiden Hauptsätze der Thermodynamik — Energiesatz und Entropiesatz — reichen zur Kennzeichnung irreversibler Veränderungen nicht aus, da das Entropieprinzip nur qualitativen Charakter hat. In der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit diskutiert, mit Hilfe einer weiteren, allgemein formulierten Annahme den Weg im einzelnen festzulegen, auf welchem ein thermodynamisches System seinen stationären Endzustand von einem gegebenen Anfangszustand aus erreicht.

Das Problem der Thermodynamik besteht letzten Endes stets in der Frage, wie sich ein System bei gegebenen Anfangs- und Randbedingungen verändert. Bisher ist es nicht gelungen, diese Frage in voller Allgemeinheit zu beantworten. Phänomenologische Theorien untersuchen deshalb zunächst das Verhalten thermodynamischer Systeme in der Umgebung gewisser ausgezeichneteter Zustände — sog. Gleichgewichtszustände —, während statistische Theorien feststellen wollen, in welcher Weise in diesen Gleichgewichtszuständen und eventuell in ihrer Umgebung die Gesamtenergie des Systems auf seine Elemente verteilt ist, und welche Schlüsse hieraus in bezug auf sein makroskopisches Verhalten zu ziehen sind.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist eine Problemstellung, die mit den irreversiblen — also endlichen — Zustandsänderungen thermodynamischer Systeme zusammenhängt, und zwar soll es sich im besonderen um die Frage nach den theoretischen Grundlagen einer allgemeinen, phänomenologischen Theorie solcher Prozesse handeln. Die Thermodynamik der irreversiblen Veränderungen — soweit sie nur mit den beiden Hauptsätzen arbeitet — gestattet nämlich offenbar lediglich eine Aussage darüber, ob sich ein gegebenes System überhaupt, und wenn ja, in welchem Sinn es sich verändert. Es wird daher versucht, über die beiden Hauptsätze hinaus ein weiteres thermodynamisches Prinzip von ähnlicher Bedeutung zu finden, mit dessen Hilfe es möglich ist, irreversibele Veränderungen grundsätzlich quantitativ zu beschreiben.

Ganz allgemein sind im Zusammenhang mit dem Problem der Eindeutigkeit bei physikalischen Veränderungen zwei grundsätzlich verschiedene Sachverhalte zu beachten bzw. sorgfältig zu unterscheiden.

1. Der experimentelle Sachverhalt.

Verläuft der Vorgang bei gleichartigen äußeren Bedingungen stets in gleicher Weise?

2. Der theoretische Sachverhalt.

Hat die Differential- oder Integralgleichung, welche den Vorgang beschreibt, genau eine Lösung, die den durch die Problemstellung vorgeschriebenen Rand- bzw. Anfangsbedingungen genügt?

Bei den hier speziell interessierenden irreversiblen Veränderungen thermodynamischer Systeme verhält sich die Sache offenbar folgendermaßen.

Der Energiesatz besagt, daß die zeitliche Energieänderung eines beliebig abgegrenzten Systemteils gleich der Energiezufuhr durch die Berandung ist, d. h.

$$\frac{d}{dt} \int u \, d\tau + \int w \, d\vec{\eta} = 0, \quad (1)$$

wenn u die spezifische innere Energie und w den Vektor der Energieströmung bedeuten.

Der Entropiesatz besagt, daß der jeweils zeitlich folgende Zustand eines Systems — unter Berücksichtigung der aus der Umgebung aufgenommenen Wärmemengen — wahrscheinlicher ist als der vorhergehende, d. h. die zeitliche Änderung der Gesamtentropie vermehrt um die Entropieströmung durch den Systemrand ist nichtnegativ

$$\frac{d}{dt} \int s \, d\tau + \int \vec{s} \, d\vec{\eta} \geq 0. \quad (2)$$

(Es bedeuten s die spezifische Entropie und \vec{s} den Vektor der Entropieströmung; $d\vec{\eta}$ weist sowohl in (1) als auch in (2) nach außen.) Die Aussage, die der Entropiesatz macht, ist also eine rein qualitative, die allerdings noch durch die physikalisch sinnvolle Forderung zu ergänzen ist, daß die Zustandsfolge eine stetige sein soll, d. h. es sollen alle das System charakterisierenden Zustandsvariablen stetige Funktionen des Ortes und der Zeit sein.

Das besagt, daß jede Theorie irreversibler Prozesse, die nichts als die beiden Hauptsätze der Thermodynamik enthält, nicht geeignet sein kann, eindeutige Zustandsfolgen zu liefern. Oder anders ausgedrückt: die beiden Hauptsätze der Thermodynamik reichen zur Kennzeichnung allgemeiner irreversibler Veränderungen nicht aus.

Die Untersuchung des experimentellen Sachverhaltes führt dagegen zu dem Ergebnis, daß es sich bei der Thermodynamik irreversibler Prozesse stets und ausschließlich um Vorgänge handelt, die bei gegebenem Anfangszustand und gleichen Randbedingungen immer den gleichen Zustandsmannigfaltigkeiten zugeordnet sind, während wie gesagt das theoretische Problem mehrere Lösungen hat, von denen in praxi genau eine realisiert ist. Von dieser einen, „richtigen“ Lösung wird verlangt, daß sie

1. den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik,
2. gewissen Anfangswerten der Zustandsvariablen,
3. gewissen Randwerten des Energiestromvektors

genügt. Da es im allgemeinen mehrere Lösungen geben wird, die dies tun, so muß eine weitere Gleichung angegeben werden, mit deren Hilfe die richtige Lösung als solche zu kennzeichnen ist. Die Auffindung und Anwendung dieser Bedingung stellt ein Hauptproblem der theoretischen Thermodynamik dar.

Es muß danach also möglich sein, neben den Hauptsätzen der Wärmetheorie ein Prinzip — Eindeutigkeitsprinzip — zu formulieren, mit dessen Hilfe die irreversiblen Veränderungen allgemeiner thermodynamischer Systeme sowie auch deren stationäre Gleichgewichtszustände quantitativ beschrieben werden können. Die bisherige Theorie — soweit sie überhaupt mit phänomenologischen Begriffsbildungen arbeitet — kann nur dann auf eindeutige Lösungen führen, wenn sie sich spezieller, makroskopisch im allgemeinen nicht ausreichend be-

gründeter sog. phänomenologischer Ansätze bedient. (Beispiel: Zusammenhang zwischen Wärmestrom und Temperaturgradient in der Theorie der Wärmeleitung.) Eine weitergehende Theorie wird dagegen versuchen, ohne Verwendung derartiger Ansätze die Frage zu beantworten, auf welchem Weg und zu welchem Endzustand hin ein System seine irreversiblen Veränderungen ausführt, genauer: sie wird versuchen, unabhängig von den beiden Hauptsätzen Aufschluß über den Charakter gewisser eindimensionaler Mannigfaltigkeiten zu geben, die den von einem beliebigen Anfangszustand aus irreversibel zu erreichenden Zuständen eines Systems zuzuordnen sind. Makroskopisch beweisbar kann die Eindimensionalität einer solchen Zustandsmannigfaltigkeit natürlich nicht sein — und zwar allein schon deshalb nicht, weil ja alle Aussagen der phänomenologischen Wärmetheorie einer statistischen Begründung bedürfen, somit „exakt“ nicht gültig sind.

Bei dem so formulierten Hauptproblem der theoretischen Thermodynamik kann es sich also nicht darum handeln, die Eindeutigkeit irreversibler Prozesse zu „beweisen“; es muß diesem Sachverhalt vielmehr mathematisch in der Weise Rechnung getragen werden, daß es in jedem Einzelfall grundsätzlich möglich ist, die gewissen irreversiblen Veränderungen zuzuordnenden Zustandsmannigfaltigkeiten zu ermitteln.

Zunächst das Problem des stationären Gleichgewichtszustandes. Bei seiner Kennzeichnung handelt es sich um die Formulierung von zusätzlichen Bedingungen, denen die Zustandfunktionen unabhängig von ihren Randbedingungen zu genügen haben. — Es soll sich im Folgenden um Systeme handeln, deren Zustand jeweils durch genau eine Zustandfunktion (die spezifische innere Energie) ausreichend gekennzeichnet ist. Die Differentialgleichung dieser Zustandfunktion wird üblicherweise durch Verknüpfung des Energiesatzes

$$\operatorname{div} w + \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

mit einem phänomenologischen Zusammenhang der Art

$$w = w\{u\} \quad (4)$$

(d. h. w ist ein Funktional von u) hergeleitet. Der Zustand des stationären Gleichgewichtes ist dann durch die Bedingung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = 0, \quad (5)$$

bzw. durch die Gleichung

$$\operatorname{div} w = 0 \quad (6)$$

gekennzeichnet. — Die physikalisch nächstliegende Randbedingung heißt gemäß der Definition thermodynamischer Systeme: die jeweiligen Normalkomponenten w_n der Energiestromvektoren w sind für alle Randpunkte R vorgeschrieben, d. h.

$$w_n(R) \text{ ist vorgegeben.} \quad (7)$$

In praxi gibt es nun genau eine Funktion $u(\tau)$, die der Differentialgleichung (6) sowie der Randbedingung (7) genügt und die im Zustand des stationären thermodynamischen Gleichgewichtes realisiert ist: dies ist in diesem Zusammenhang die Antwort auf die Frage nach dem experimentellen Sachverhalt.

Ob es zur Kennzeichnung genau einer Lösung von (6) ausreicht, die Normalkomponenten des Energiestromvektors am Rande vorzugeben, hängt von der Art

des Zusammenhanges (4) ab. Ist (4) z. B. so spezialisiert, daß der Energiestrom proportional dem Gradienten der spezifischen inneren Energie ist

$$w + \kappa \operatorname{grad} u = 0, \quad (8)$$

so wird (6) unter der Voraussetzung $\kappa = \text{const}$ zur Potentialgleichung und hat — bis auf eine unwesentliche additive Konstante — eine und nur eine Lösung, wenn die Normalableitungen von u — entsprechend (7) — am Rande vorgegeben sind.

Beim Versuch, (8) im Sinne von (4) zu verallgemeinern, wird man natürlicherweise zu der Annahme geführt, daß w auch noch vom Verhalten von u in der Umgebung der jeweiligen Stelle abhängen wird. Dies würde es nahelegen, w als bestimmtes Integral darzustellen

$$w = \int \Phi \{u\} \Re(r, r') dr'. \quad (9)$$

Φ soll hierbei einen Differentialausdruck in u bedeuten. Da w in Wirklichkeit sehr genau durch (8) approximiert wird, liegt es wiederum nahe, (9) für zwei Koordinaten x, y bzw. ξ, η in folgender Weise zu spezialisieren (eine Verallgemeinerung für den Fall von 3 Koordinaten ist offenbar ohne weitere Schwierigkeiten möglich):

$$w_x + \kappa \frac{\partial u}{\partial x} + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} K(x, \xi, y, \eta) d\xi d\eta = 0, \quad (10)$$

$$w_y + \kappa \frac{\partial u}{\partial y} + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} K(y, \eta, x, \xi) d\xi d\eta = 0.$$

Das physikalische Verhalten, welches durch K beschrieben wird, ist selbstverständlich unabhängig vom Orte x, y ; es kann daher angenommen werden, daß K nur von der (gerichteten) Entfernung der Punkte x, y und ξ, η abhängt, d. h.

$$w_x + \kappa \frac{\partial u}{\partial x} + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} K(x - \xi, y - \eta) d\xi d\eta = 0, \quad (11)$$

$$w_y + \kappa \frac{\partial u}{\partial y} + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} K(y - \eta, x - \xi) d\xi d\eta = 0.$$

Zu den Symmetrieeigenschaften von K ist zu sagen:

1. $K(x - \xi, y - \eta)$ ist antisymmetrisch in bezug auf eine Vertauschung von x und ξ , $K(y - \eta, x - \xi)$ desgleichen in bezug auf eine Vertauschung von y und η . Denn ein bestimmtes Verhalten von u an einer Stelle $x + a, y$ muß die entgegengesetzte Wirkung in bezug auf $w_x(x, y)$ haben wie das gleiche Verhalten von u an einer Stelle $x - a, y$. Entsprechendes gilt für $w_y(x, y)$ und das Verhalten von u an den Stellen $x, y + b$ und $x, y - b$. Der Grund ist der, daß jede in einer beliebigen Richtung hinsichtlich eines Punktes P symmetrische Verteilung von u die Komponente von w in dieser Richtung (an der Stelle P) zum Verschwinden bringen muß.

2. $K(x - \xi, y - \eta)$ ist symmetrisch in bezug auf eine Vertauschung von y und η , desgleichen $K(y - \eta, x - \xi)$ in bezug auf eine Vertauschung von x und ξ . Denn es liegt nahe, vom gleichen Verhalten von u an zwei Stellen $x + a, y$ bzw. $x - a, y$ gleiche Wirkungen auf $w_y(x, y)$ zu erwarten, und das Entsprechende gilt für $x, y + b, x, y - b, w_x(x, y)$.

Es ist danach

$$K(\alpha, \beta) = K(\alpha, -\beta), \quad K(\alpha, \beta) = -K(-\alpha, \beta), \quad (12)$$

und wegen (12) ist

$$K_\alpha(\alpha, \beta) = K_\alpha(-\alpha, \beta), \quad K_\beta(\beta, \alpha) = K_\beta(-\beta, \alpha). \quad (13)$$

Die (11) entsprechende Integralgleichung für u_{xx} bzw. u_{yy} lautet jetzt

$$\begin{aligned} & \kappa u_{xx} + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} u_{\xi\xi} K_x(x - \xi, y - \eta) d\xi d\eta \\ & + \kappa u_{yy} + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} u_{\eta\eta} K_y(y - \eta, x - \xi) d\xi d\eta = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Macht man nun die Annahme, daß die Energieverteilung $u(x, y)$ durch eine Differentialgleichung der Form

$$\Delta u(x, y) = \varphi(x, y) \quad (15)$$

gegeben sei — dies ist deshalb naheliegend, weil man weiß, daß $\Delta u = 0$ mindestens näherungsweise richtig ist —, so kann man (14) zu einer Integralgleichung für $\varphi(x, y)$ zusammenfassen

$$\kappa \varphi(x, y) + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\xi, \eta) Q(|x - \xi|, |y - \eta|) d\xi d\eta = 0 \quad (16)$$

mit

$$K_\alpha(\alpha, \beta) = Q(|\alpha|, |\beta|) = K_\beta(\beta, \alpha) \quad (17)$$

als 3. Symmetrieeigenschaft der K . Nach der Theorie der linearen Integralgleichungen 2. Art sind wegen der Symmetrie des Kernes die Eigenwerte der Gl. (16) reell. Sie hat im allgemeinen unendlich viele Lösungen. Und dies ist in diesem Zusammenhang die Antwort auf die Frage nach dem theoretischen Sachverhalt.

Zu bemerken ist, daß diese Feststellung unabhängig von den Voraussetzungen (11) und (15) und infolgedessen auch unabhängig von den Überlegungen, die zu (16) geführt haben, gilt; denn es gibt selbstverständlich unendlich viele Lösungen, die die Randbedingungen (7) erfüllen und den Gleichungen

$$\begin{aligned} \int w df &= 0, \\ \int \bar{s} df &\geq 0 \end{aligned} \quad (18)$$

genügen. Danach ist es offenbar zwingend, daß außer und unabhängig von (7) und (18) noch eine weitere Bedingung erfüllt sein muß, mit deren Hilfe es dann möglich ist, aus der Mannigfaltigkeit von theoretisch möglichen Zustandsfunktionen diejenige herauszuwählen, die in Wirklichkeit realisiert ist.

Es wird vernünftig sein, von der realisierten Lösung zu verlangen, daß ihr eine größere — einstweilen noch nicht näher erklärte — Zustandswahrscheinlichkeit entspricht, als den anderen — nichtrealisierten — Lösungen. Weiterhin ist es naheliegend, den „glattesten“ Verlauf der Zustandsfunktion $u(\mathbf{r})$ als den wahrscheinlichsten anzusehen, d. h. dem realisierten Zustand entspricht diejenige Verteilung, die den Ausdruck

$$D[u] \equiv \int \text{grad}^2 u d\mathbf{r} \quad (19)$$

— das Dirichletsche Integral — zu einem Minimum macht, verglichen mit allen anderen Verteilungen, die der Bedingung

$$\frac{\partial u}{\partial n}(R) \text{ ist vorgegeben,} \quad (20)$$

genügen. Daß es nicht unvernünftig ist, als Eindeutigkeitsbedingung für den Zustand des stationären thermodynamischen Gleichgewichtes bei genau einer unabhängigen Zustandsvariablen,

$$\delta D[u] = 0 \quad (21)$$

zu fordern, sieht man sofort, wenn man die Frage zu beantworten sucht, welche Lösung durch (21) aus der Schar der theoretisch möglichen ausgewählt wird. Die Antwort hierauf gibt das Dirichletsche Prinzip für die zweite Randwertaufgabe der Potentialtheorie, und zwar unabhängig von dem — keineswegs besonderes speziellen — Ansatz (10). Es besagt nämlich, daß unter allen Funktionen, welche innerhalb eines Gebietes stückweise stetige erste Ableitungen besitzen und auf seinem Rand die gleichen Normalableitungen haben, diejenige das Integral (19) zu einem Minimum macht, die der Potentialgleichung genügt. Das heißt also: denkt man sich durch passende Verfügung über die Umgebung des Systems — dort ist das Verhalten von u natürlich willkürlich — erreicht, daß die Normalkomponente des Energiestromes am Systemrand gleich der dortigen Normalableitung der spezifischen inneren Energie ist, so genügt die — von einer additiven Konstanten abgesehen, einzige — Lösung der Potentialgleichung der Forderung (21).

Die wichtigste Konsequenz, die sich an (21) anschließt, ist die, daß der übliche Zusammenhang (8) zwischen Energiestrom und Energiegefälle bzw. Energieverteilung bestehen muß, daß er also keine Approximation eines allgemeineren Zusammenhanges darstellt. Denn die Potentialgleichung

$$\Delta u = 0 \quad (22)$$

führt in Verbindung mit dem Energiesatz (3) und der Stationaritätsbedingung (5) zu dem Zusammenhang

$$\mathfrak{w} + \kappa \operatorname{grad} u + \mu \operatorname{rot} \mathfrak{M} = 0 \quad (23)$$

zwischen \mathfrak{w} und u . Da aus physikalischen Gründen selbstverständlich

$$\oint \mathfrak{w} d\mathfrak{s} = 0 \quad (24)$$

sein muß, ist $\mu = 0$, und für den Zustand des stationären Gleichgewichtes folgt endgültig (8).

Tensorielles κ — dies entspricht einer Gleichung

$$w_i + \sum_k \kappa_{ik} \frac{\partial u}{\partial x_k} = 0 \quad (25)$$

führt zum gleichen Ergebnis, da das System der Koordinaten x_k stets so in ein System gewisser anderer Koordinaten ξ_k transformiert werden kann, daß die Matrix von κ_{ik} zur Einheitsmatrix wird, d. h. daß (25) in (8) übergeht.

Wie ist es nun — im Gegensatz zu stationären Gleichgewichtszuständen — bei irreversiblen Veränderungen? Wie schon angedeutet, zeigt die Erfahrung, daß sich nicht im Gleichgewicht befindliche thermodynamische Systeme stets in eindeutiger Weise in Richtung auf einen stationären Gleichgewichtszustand hin verändern. Anders ausgedrückt: zwei beliebige Zustandskurven, längs derer sich ein System ohne Verletzung der beiden Hauptsätze verändern könnte, fallen unter der Voraussetzung gleicher — aber nicht notwendig zeitlich konstanter — äußerer Bedingungen dann in eine zusammen, wenn sie außer dem Punkt des stabilen Endzustandes noch mindestens einen weiteren Punkt gemeinsam haben, und sofern selbstverständlich die zeitlichen Ableitungen der Energieströmung durch den

Rand für $t \rightarrow \infty$ identisch in t verschwinden. Diese Erfahrungstatsache besagt nichts weiter, als daß alle Werte der Zustandsvariablen, die den Zuständen eines beliebigen thermodynamischen Systems in Vergangenheit und Zukunft zuzuordnen sind, gegeben sind durch

1. die Koordinaten genau eines Zustandspunktes, welcher nicht durch das Gleichgewicht ausgezeichnet sein darf, und
2. die Wechselwirkung des Systems mit seiner Umgebung.

Es soll jetzt gezeigt werden, daß die im Zusammenhang mit den stationären Gleichgewichtszuständen thermodynamischer Systeme angewandte Hypothese

$$\delta \int \text{grad}^2 u \, d\tau = 0 \quad (26)$$

— zum Vergleich sind alle die Funktionen zugelassen, die die vorgeschriebene Normalableitung auf dem Rande besitzen — überdies geeignet ist, aus der Schar der theoretisch möglichen Zustandsfolgen eines Systems die realisierte auszuwählen.

Die Anwendung von (26) führte für das Gleichgewicht zu folgendem Zusammenhang zwischen w und u :

$$w_x + \kappa \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad (27)$$

$$w_y + \kappa \frac{\partial u}{\partial y} = 0.$$

Ein allgemeinerer Zusammenhang zwischen w und u , der im realisierten Gleichgewichtszustand gemäß (27) spezialisiert ist und der durch (27) selbst nahegelegt wird, lautet

$$w_x + \kappa \frac{\partial u}{\partial x} + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} u_{\xi\xi} K(x, \xi, y, \eta) \, d\xi \, d\eta = 0, \quad (28)$$

$$w_y + \kappa \frac{\partial u}{\partial y} + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} u_{\eta\eta} K(y, \eta, x, \xi) \, d\xi \, d\eta = 0.$$

Die Gleichungen (27) gelten also nur fürs Gleichgewicht, (28) dagegen unabhängig von der Energieverteilung, d. h. auch für Zustände, die vom Gleichgewicht verschieden sind. (27) in Verbindung mit (28) führt zu

$$\lambda \int_{-\infty}^{\infty} u_{\xi\xi} K \, d\xi \, d\eta = 0, \quad \lambda \int_{-\infty}^{\infty} u_{\eta\eta} K \, d\xi \, d\eta = 0 \quad (29)$$

und die Gleichungen (29) können offensichtlich nur erfüllt sein, wenn

$$\lambda = 0 \quad (30)$$

ist, da jeweils eine der beiden zweiten Ableitungen $u_{\xi\xi}$ und $u_{\eta\eta}$ wegen

$$u_{\xi\xi} + u_{\eta\eta} = 0 \quad (31)$$

beliebig vorgegeben werden kann; deshalb gilt (27) auch für Zustände, die von dem des Gleichgewichtes verschieden sind. Die Gleichung

$$\kappa \Delta u - \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \quad (32)$$

beschreibt infolgedessen streng die irreversiblen Veränderungen von Systemen, deren Verhalten allein durch die Energiefunktion gekennzeichnet ist und nicht von der jeweiligen Vorgeschichte abhängt.

Hiernach ist festzustellen — diese Feststellung gilt unabhängig von den speziellen Ansätzen bzw. Annahmen (10) und (15) —, daß die Hypothese (26), angewandt auf einen beliebigen stationären Gleichgewichtszustand eines thermodynamischen Systems, zu dem üblichen Zusammenhang (8) zwischen Energiestrom und Energieverteilung führt, und zwar sowohl für den Gleichgewichtszustand selbst als auch für Zustände, die von ihm verschieden sind. Die Differentialgleichung für die Energiefunktion (32) hat bekanntlich für bestimmtes, empirisches κ genau eine Lösung; sie, die Differentialgleichung, bzw. ihre jeweils einzige Lösung ergeben sich zwangsläufig, sobald die Eindeutigkeitsbedingung (26) erfüllt ist.

Es scheint nach dem Gesagten also möglich zu sein, eine gewisse Klasse von Veränderungen — nämlich die von Systemen, welche allein durch die spezifische innere Energie gekennzeichnet sind —, durch eine naheliegende Forderung in bezug auf die Verhältnisse im Zustand des stationären Gleichgewichtes zu charakterisieren. Bei Systemen, zu deren Beschreibung die Angabe mehrerer bzw. anderer Funktionen erforderlich ist, ist eine Verallgemeinerung nötig, und hierbei kann es natürlich sein, daß die Möglichkeiten der Anwendung auf praktisch vorkommende Fragestellungen um so geringer sind, je allgemeiner das Eindeutigkeitsprinzip formuliert sein wird, so daß eine Weiterführung der Theorie in dieser Richtung nicht notwendig zweckmäßig zu sein braucht.

Zusammenfassung

1. Die beiden Hauptsätze der Thermodynamik — Energiesatz und Entropiesatz — reichen zur Kennzeichnung irreversibler Veränderungen nicht aus, da das Entropieprinzip nur qualitativen Charakter hat. Es besagt nicht mehr, als daß der jeweils zeitlich folgende Zustand in einem genau festgelegten Sinn wahrscheinlicher ist als der vorhergehende.

2. Zur Kennzeichnung irreversibler Prozesse bedarf es danach — solange der Bereich phänomenologischer Betrachtung nicht verlassen werden soll — neben den beiden Hauptsätzen eines weiteren Prinzips von ähnlicher Bedeutung, welches in Verbindung mit jenen die geeignete Grundlage zu einer allgemeinen Theorie der irreversiblen Veränderungen darstellt.

3. Eine Möglichkeit, ein solches Prinzip zu formulieren, ergibt sich im Anschluß an die Forderung, bei Systemen, deren Zustand allein durch die spezifische innere Energie beschrieben wird und nicht von der Vorgeschichte abhängt, solle die Energieverteilung in einem stationären Zustand die glatteste im Sinne einer Anwendung des Dirichletschen Prinzips sein. Es konnte gezeigt werden, daß diese Forderung in Verbindung mit den beiden Hauptsätzen erstens den stationären Zustand selbst festlegt und zweitens den Weg, auf welchem dieser von einem gegebenen Anfangszustand aus erreicht wurde.

Mainz, Institut für theoretische Physik der Johannes Gutenberg-Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 26. Oktober 1949.)

Über den sogenannten Interferenzvorgang im Quinckeschen Rohr¹⁾

Von Dietrich Hahn

(Mit 6 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Es wird gezeigt, daß der Verbleib der Energie in einem auf Tonauslöschung am Ende eingestellten Quinckeschen Rohr durch stehende Wellen zu erklären ist, die sich im gesamten System ausbilden. Im Wiedervereinigungspunkt *A* liegt hierbei ein Druckknoten (Bewegungsbauch), es herrscht dort also ständig die potentielle Energie Null. Dafür findet sich an den um $\frac{\lambda}{4}$ entfernten Druckbäuchen das Vierfache der hineingesteckten Gesamtenergie. Da bei einer stehenden Welle keine Energiewanderung vorhanden ist, wandelt sich nach einer Viertelschwingungsdauer diese potentielle Energie quantitativ in kinetische um. Die vorn hineingesteckte Energie, die ja im Auslöschungsfall hinten nicht hinaustreten kann, regt also das Rohr zu stehenden Schwingungen an — am stärksten, wenn es auf Resonanz eingestellt ist — und zwar wächst die Stärke der Schwingungen so lange an, bis die weitere Energiezufuhr zum Decken der Reibungs- und Absorptionsverluste verbraucht wird, also ein Gleichgewichtszustand erreicht ist.

1. Einführung und Problemstellung

Das Quinckesche Rohr hat in der Akustik doppelte Bedeutung: Einmal wird durch einen Interferenzvorgang der Schallwellen die Wellennatur des Schalles sichergestellt, dann kann man aber mit ihm auch die Wellenlänge des Schalles messen. Man gibt dem Rohr folgende Gestalt, wobei das Rohrteil *L* meist posaunenartig verschiebbar angeordnet wird.

Es wird bei *S* eine Schallwelle hineingesandt, die sich bei *G* teilt und zwei verschieden lange Wege über *L* und *K* zurücklegt, ehe sich die beiden Teilwellen bei *A* wieder vereinigen können. Hat die Teilwelle über *L* einen um ein ungradzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge längeren Weg zurückgelegt als die Teilwelle, die über *K* gelaufen ist, so treffen die beiden

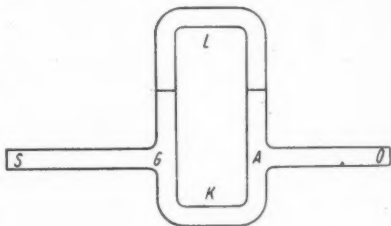


Abb. 1

¹⁾ Wesentlich gekürzte Diplomarbeit an der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg.

Wellen in A in Gegenphase aufeinander und löschen sich aus. In A bzw. im ganzen Rohr AO ist dann kein Ton zu hören. Man kann nun durch Ausziehen des Rohres L um das Stück d auf das nächste Tonminimum einstellen. Dadurch verlängert man den gesamten Weg in L um $2d$ und das nächste Tonminimum wird sich einstellen, wenn $2d = \lambda$ ist, also $d = \frac{\lambda}{2}$. Damit hat man die Möglichkeit, die Wellenlänge des Schalles zu messen.

Wenn man bei S ständig Schallenergie in das Rohrsystem hineinsendet, bei bestimmter Stellung des Rohres bei O dagegen keine Energie austritt, so taucht die Frage nach dem Verbleib der Energie auf. Setzt man zwei Wellenzüge gleicher Intensität voraus, so verteilt sich die Energie bei Interferenz so, daß es Stellen im Raum mit vierfacher Energie der einzelnen Wellen und solche mit der Energie 0 gibt. Im räumlichen Mittel herrscht also, wie nach dem Energieprinzip zu erwarten, die doppelte Energie der Einzelwellen. Da im Falle des vorliegenden Rohrsystems ein Energieausgleich nur im Rohr selbst vor sich gehen kann, so müssen sich in diesem offenbar stehende Wellen ausbilden, in denen der Energiezustand in den Knoten (Energie = 0) und Bäuchen (Energie = vierfach) schwankt. Man ersieht hieraus, daß das Interferenzphänomen im Quinckeschen Rohr mit Interferenz fortschreitender Wellen energetisch nicht zu erklären ist. In diesem Sinne ist auch die Überschrift gemeint. Quincke²⁾, der als erster Interferenzröhren in der heute üblichen Form beschrieb — die Idee geht auf ein Gedankenexperiment Herrschels zurück³⁾ — benutzt zwar das Verfahren der Kundtschen Staubfiguren zur Sichtbarmachung der Interferenz, seine Arbeit trägt aber rein beschreibenden, experimentellen Charakter, so daß weder stehende Wellen, noch die Frage nach dem Energieverbleib in ihr erwähnt werden. In den darauffolgenden, dem Verfasser zugänglichen Arbeiten, die sich mit dem Quinckeschen Rohr befassen, wird dieses Problem ebenfalls nicht aufgeworfen bzw. gelöst, auch nicht in den Lehr- und Handbüchern, in denen jedoch das Rohr fast überall erwähnt und beschrieben wird.

2. Theoretische Betrachtungen

Wir wollen annehmen, daß im Rohrteil SG (Abb. 1) auf Grund der in S hineingesteckten Energie eine Gesamtenergiedichte $\bar{E}_{\text{ges}} = 4\pi^2 v^2 a^2 \rho$ herrsche (v = Frequenz des Schalles, a = Maximalamplitude, ρ = Dichte der schwingenden Teilchen). Dieselbe teilt sich in kinetische Energie (Bewegungswelle der Teilchen) und potentielle Energie (Druckwelle). Auf letztere spricht bekanntlich das menschliche Gehörorgan an. Der Druckzustand in der Schallwelle eilt dem Bewegungszustand um $\frac{\pi}{2}$ nach, d. h. wenn die Bewegung 0 ist, hat er sein Maximum.

Bei G teilt sich das Rohr, so daß in den Rohrteilen K und L jeweils die Energiedichte $\bar{E}_{\text{ges}} = 2\pi^2 v^2 a^2 \rho$ herrscht. Indem man L mehr oder weniger gegen K verlängert, erhält man in A alle möglichen Gangunterschiede der sich begegnenden Wellen.

Fall 1: Auslöschung in A .

Die Wegdifferenz der Teilwellen ist:

$$SGLA - SGKA \text{ bzw. } GLA - GKA = (2n + 1) \frac{\lambda}{2}.$$

²⁾ Quincke, Pogg. Ann. **128**, 177 (1866).

³⁾ Herrschel, Pogg. Ann. **34**, 252 (1834).

In diesem Falle löschen sie sich gegenseitig aus, d. h. in AO ist kein Ton zu hören. Das bedeutet, daß sich in AO hinein keine Welle fortsetzt, und außerdem in A stets der Druck (d. h. die potentielle Energie) Null herrschen muß. Nimmt man die Ausbildung stehender Wellen im Rohrsystem an, so heißt dies, daß in A ein Druckknoten liegt, dem bekanntlich zugleich ein Bewegungsbauch entspricht. Der Energieausgleich wird dadurch geschaffen, daß beiderseits A im Abstand von $\frac{\lambda}{4}$ ein Druckbauch (Bewegungsknoten) liegt, in dem die potentielle Energie $E_{\text{pot}} = 8\pi^2 v^2 a^2 \rho$ ist. Im Mittel haben wir damit längs einer halben Wellenlänge $\bar{E}_{\text{pot}} = 4\pi^2 v^2 a^2 \rho$. Da bei einer stehenden Welle keine Energiewanderung stattfindet, sondern die Gesamtenergie im zeitlichen Wechsel völlig

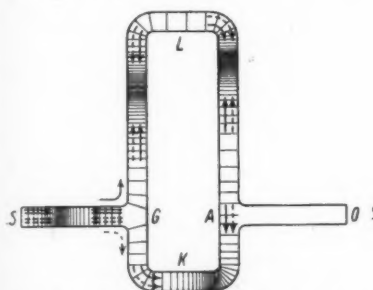


Abb. 2a. Quinckesches Rohr bei Auslöschung in A (Resonanzfall).
 —→ in den Rohrteil L einbiegende Teilwelle (Pfeile = Bewegungsmaxima)
 - - - - in den Rohrteil K einbiegende Teilwelle.

Die Dichte der Schraffur soll ein Maß für den Druck sein

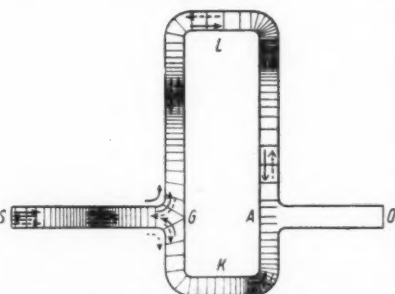


Abb. 2b. Quinckesches Rohr bei Auslöschung in A . Nichtresonanz, erhalten durch Ausziehen des Rohrteiles S um $\frac{\lambda}{4}$.

als potentielle Energie (Maximum im Druckbauch, Null im Druckknoten) oder nach $\frac{\pi}{4}$ völlig als kinetische Energie (Maximum im Bewegungsbauch, Null im Bewegungsknoten) erscheint, so ist auch die mittlere Energiedichte längs einer halben Wellenlänge $\bar{E}_{\text{ges}} = 4\pi^2 v^2 a^2 \rho$, also, wie das Energieprinzip es fordert, gleich dem doppelten der Energiedichte der Teilwellen.

Da man nun in S ständig weiter Energie zuführt, so müßte die stehende Schwingung im Rohrsystem sich zu immer größerer Amplitude aufschaukeln. Daß sie einen endlichen Wert behält, ist die Folge der Reibungs- und Absorptionsverluste, durch deren Wirken sich schließlich ein solcher Gleichgewichtszustand einstellt, daß von einer bestimmten Amplitude ab die nun weiter zugeführte Energie gerade die Verluste deckt. Die obige Erklärung des Energieverbleibs im Quinckeschen Rohr ist selbst von der Energiedissipation unabhängig, letztere ist nur dafür verantwortlich, daß die Amplitude endlich bleibt.

Abb. 2a dient zur Illustration des Gesagten. Man erkennt, daß die Energiedichte in SG doppelt so groß ist, wie in GKA und GLA . Auch wird deutlich, warum bei A ein Bewegungsbauch liegen muß. Trotz des Phasenunterschieds von π

haben beide Wellen nämlich die gleiche Bewegungsrichtung, weil die Fortschreiterichtung der über L laufenden Teilwelle um $-\frac{\pi}{2}$ und die der über K laufenden Teilwelle um $+\frac{\pi}{2}$ gedreht wurde. Dadurch ändern sie ihre Fortschreiterichtung gegeneinander um π , und das hebt sich mit der Phasendifferenz von π gerade auf.

Der Bewegungsbauch liegt senkrecht zu AO , so daß sich dort hinein keine Bewegung fortpflanzen kann; in Flüssigkeiten und Gasen existieren ja keine Schubspannungen. Aus allem folgt, daß die beiden Teilwellen bei A vollständig übereinander laufen.

Abb. 2b zeigt noch, daß die Knoten und Bäuche der stehenden Schwingung stets dieselbe Lage haben, unabhängig von der Stellung des Schallsenders bei S . Dies wirkt sich nur auf die Resonanz des Systems bzw. auf die Stärke der Schwingung aus. Hierauf wird weiter unten näher eingegangen.

Fall 2: Verstärkung der Teilwelle in A .

Wir wollen hier nur den Fall der maximalen Verstärkung diskutieren. Diese bedeutet doch offenbar, daß in SG und AO — abgesehen von Absorptions- und Reibungsverlusten auf dem Wege — dieselbe Energie dichte herrschen soll. Das kann nur dann erfüllt sein, wenn die beiden Teilwellen bei A

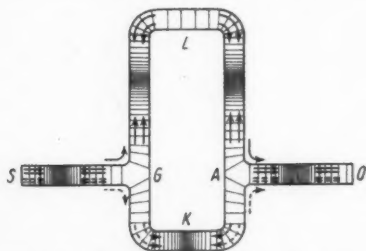


Abb. 3. Quinckesches Rohr bei maximaler Verstärkung in A . Resonanzfall

gar nicht übereinanderlaufen, sondern völlig in AO hinein einmünden. Die Verstärkungsbedingung lautet hier für die Wegdifferenzen:

$$SGLA - SGKA = n\lambda \text{ bzw. } GLA - GKA = n\lambda \text{ bzw. } SGLAO - SGKAO = n\lambda.$$

Abb. 3 zeigt, daß trotz der Gleichphasigkeit der Wellen die Bewegung der Teilchen in A eine Gegenbewegung ist (es gelten analoge Betrachtungen wie im Fall 1). Daher haben wir im einfachsten Falle im A einen Bewegungsknoten = Druckbauch, was wegen der Verstärkung des Tones in AO ohne weiteres einleuchtet. Die beiden Teilwellen münden gleichsinnig schwingend in AO ein, und es bildet sich hier die stehende Welle dadurch aus, daß jede Teilwelle in O am offenen Ende reflektiert wird und in sich zurückläuft (vergleiche die Bewegungspfeile in Abb. 3). Energetische Schwierigkeiten treten nicht auf.

Zwischenfälle, die dadurch charakterisiert sind, daß der Gangunterschied zwischen $(2n+1)\frac{\lambda}{2}$ und $n\lambda$ liegt, bringen keine neuen Gesichtspunkte und sind durch Kombination der Fälle 1 und 2 erhältlich. Für Messungen wird der Fall 1 am meisten verwendet, weil er am saubersten herzustellen ist. Im allgemeinen erhält man allerdings keine Auslöschung in AO , sondern ein Tonminimum, was sich aus der verschiedenen starken Absorption längs der verschiedenen langen Wege ergibt. Diesen Übelstand könnte man beseitigen, indem man den Durchmesser des längeren Rohrteils im Verhältnis des längeren Wegs größer macht, jedoch sind die Tonminima meist hinreichend scharf.

hreihe
fendes

chtung
de auf
ne Be
Schuh
bercin

g stein
Dien
z des
e der
weiter

wellen

all der
tieren
daß in
bsorp
f dem
herr
erfüllt
bei Δ
e Ver

n 1.

Teil-
all 1).
druck-
chtet.
bildet
Ende
b. 3).

chied
und
d der
allge-
mum.
ungen
urch-
acht.

nach
hören

durch
ver
aus
bet
(nic
bar

Fig
Fre
des
lösch

Dur
den
Res
mit
Aus
kata
gebe

App
han
soge
Wel
die
das
Stat
sich
eine
der
stär
Einc
mäß

I
natü
wege
Dur

790

A

3. Versuche

Die Versuche zur Erhärtung der soeben entwickelten Überlegungen wurden nach zwei Methoden durchgeführt, nach der Staubfigurenmethode und der Abhörmethode.

a) Versuche nach der Staubfigurenmethode

Es wurde eine Quincke-Apparatur aus Glas benutzt mit etwa 40 mm Rohrdurchmesser. Bezüglich der sonstigen Ausführung kann auf die Photographien verwiesen werden (Abb. 4 und 5). Die durchsichtigen verstellbaren Stützen sind aus Röntgenfilmmaterial hergestellt. Die Schallquelle (es wurde ein Kopfhörer, betrieben mit verstärkter Tonfrequenz, benutzt) befindet sich vor dem Rohrteil *S* (nicht mitphotographiert); dessen Länge kann ebenfalls durch einen verschiebbaren Stützen variiert werden.

Bei der Staubfigurenmethode ist zu beachten, daß sich nur dann saubere Figuren ausbilden, wenn das Rohrsystem auf Resonanz mit der verwendeten Frequenz abgestimmt ist. Da man bei Läutsprecheranregung mit starker Dämpfung des Gesamtsystems rechnen muß, liegt bei *S* stets ein Bewegungsbauch. Im Auslöschungsfall soll auch bei *A* ein Bewegungsbauch liegen, also muß gelten

$$SGKA = n \frac{\lambda}{2} \quad (\text{Resonanzbedingung}).$$

Durch geeignete Wahl von λ kann man diese Bedingung leicht befriedigen und den Auslöschungsgangunterschied danach mit dem Rohrteil *L* einstellen. Im Resonanzfall nimmt ein System bekanntlich die meiste Energie auf und schwingt mit größter Amplitude; diese ist für die saubere Ausbildung der Staubfiguren nötig. Der „Resonanzkatastrophe“ ist durch die Dämpfung natürlich vorgebeugt. Verschiebt man jetzt *S* bei unveränderter

Apparatur um $\frac{\lambda}{4}$, so ist keine Resonanz mehr vorhanden und wie Abb. 2b zeigt, liegt bei *S* dann sogar ein Knoten. Das bedeutet, die zurücklaufende Welle kommt in *S* mit Gegenphase an, d. h. sie hemmt die Membran und es wird nur so wenig Energie in das System gelangen, daß sie zur Ausbildung von Staubfiguren nicht ausreicht. Dagegen kann man sich auch in diesem Falle durch Abhören mittels eines kleinen Gummischlauches von der Existenz der stehenden Wellen überzeugen, die durch Tonstärkeschwankungen eindeutig angezeigt werden. Eine fortschreitende Welle ergäbe nur einen gleichmäßig lauten Ton im Rohr.



Abb. 4

In Abb. 4 ist ein Meßbeispiel für die Staubfigurenmethode in etwa $\frac{1}{16}$ der natürlichen Größe gegeben. Man erkennt auf der Photographie deutlich den Bewegungsbauch bei *A* (senkrecht zu *AO*), und daß in *AO* keine Welle hineingeht.

Durch Abzählen überzeugt man sich, daß der Gangunterschied hier $3 \frac{\lambda}{2}$ ist ($\nu = 790 \text{ Hz}$, $\frac{\lambda}{2}$ gemessen im Kundtschen Rohr = 21,5 cm). Die erwähnte Resonanz-

bedingung ist mit $SGKA = 2 \frac{\lambda}{2}$ auch erfüllt. Ein Verschließen des Rohres AO in O hat, wie zu erwarten, keinen Einfluß auf die Staubfiguren. Allerdings bei Verschieben des Rohrteiles S oder beim Verstimmen der Frequenz verschwinden die Staubfiguren. Führt man eine Trennwand parallel zu AO in A ein, so verschwinden die Staubfiguren ebenfalls, weil ja das Übereinanderlaufen der Teilwellen gestört wird.

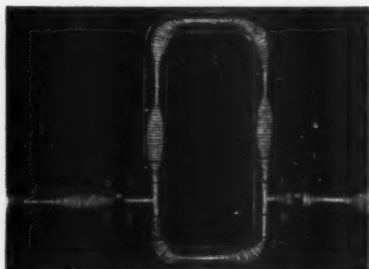


Abb. 5. ($\frac{\lambda}{2} = 18 \text{ cm}$, $\nu = 800 \text{ Hz}$)

mit $SGKAO = 5 \frac{\lambda}{2}$ erfüllt ist. Hier ist der Fall realisiert, daß in A ein Druckbauch liegt, da $AO = 24 \text{ cm} = 3 \frac{\lambda}{4}$ ist. Beim Verschließen des Rohres mit der Hand bei O verschwinden die Staubfiguren sofort. Führt man dagegen wieder eine Trennwand parallel zu AO in A ein, so bleiben hier die Staubfiguren erhalten, ein Beweis dafür, daß die Teilwellen bei A nicht übereinander laufen.

b) Versuche nach der Abhörmethode

Wie schon angedeutet, hat diese Methode den großen Vorzug, daß man unabhängig von Resonanzverhältnissen ist. Allerdings sind die Kontraste zwischen den Tonmaxima und -minima am deutlichsten in der Nähe der Resonanz, aber auch in anderen Fällen immer noch gut wahrnehmbar. Die Tonminima eignen sich für Messungen durch ihre örtliche Schärfe bedeutend besser als die Maxima.

Um an alle Punkte des Rohrsystems gut heranzukommen, wurde folgende

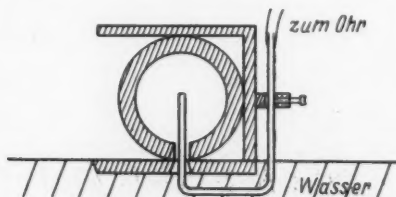


Abb. 6a. Querschnitt durch das Messingrohr mit U-Röhrchen zum Abhören

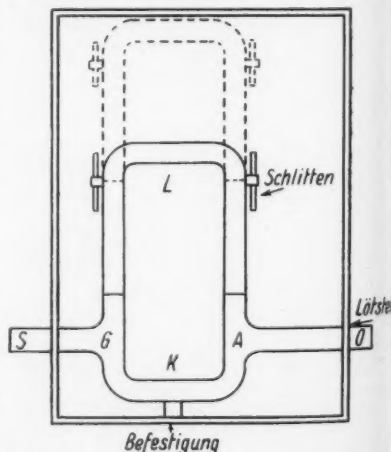


Abb. 6b. Draufsicht auf die Apparatur

Anordnung konstruiert (Abb. 6): Ein auf der Unterseite geschlitztes Quinckesches Rohr ruht in einer Wanne auf einer Wasseroberfläche, die das Rohr luftdicht abschließt. Durch diesen Schlitz kann ein U-Röhrchen eingebracht werden, das an einem Reiter befestigt ist und über einen Schlauch zum Ohr führt. Wieder sind S und L ausziehbar.

Mit dieser Apparatur kann man sich überzeugen, daß tatsächlich die stehende Welle im Rohr bei jeder beliebigen Stellung der Schallquelle in S entsteht. Die Resonanz kündigt sich durch Anschwellen des Tones im Rohrsystem an, die Maxima und Minima behalten aber genau die gleichen Stellen, wenn ein fester Gangunterschied zwischen L und K eingestellt wird. Auch zur Wellenlängenmessung (S. 81) eignet sich diese Apparatur. Bei zwei aufeinanderfolgenden Minima in A , hergestellt durch entsprechendes Ausziehen des Rohrteiles L , haben z. B. alle anderen Maxima und Minima in K stets die gleiche Lage.

Bezüglich zahlreicher Einzelmessungen nach beiden Methoden, die die entwickelten Anschauungen stets bestätigten, muß auf die Diplomarbeit verwiesen werden.

Der Verfasser möchte nicht versäumen, Herrn Professor Dr. C. Ramsauer für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und zahlreiche Hinweise während der Versuche, sowie Herrn Professor Dr. H. Gobrecht für die kritische Durchsicht der Arbeit seinen Dank auszusprechen.

Berlin-Charlottenburg 2, Physikalisches Institut der Technischen Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 5. November 1949.)

Das optische Absorptionsspektrum von Thuliumsulfat

Von H. Gobrecht

(Mit 2 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Das optische Absorptionsspektrum des dreifach positiven Thulium-Ions in Salzen und Lösungen ist von verschiedenen Autoren untersucht worden. Die Ergebnisse sind im ultravioletten Spektralbereich widersprechend. Während einmal eine starke Absorptionsbande gefunden wird, wird sie in einer späteren Untersuchung trotz besonderen Suchens an einem wesentlich dickeren Kristall nicht beobachtet. Die vorliegende Arbeit stellt eine neue Untersuchung an reinstem Präparat dar. Sie wurde am Beispiel des Thuliumsulfats ausgeführt. Es werden Spektralaufnahmen gezeigt, die das Vorhandensein der ultravioletten Absorptionen des Tu^{+++} beweisen. Damit wird der Widerspruch endgültig beseitigt.

A. Einleitung

Die Erforschung der Strahlungseigenschaften der Atome unter dem Einfluß der außerordentlich hohen elektrischen Felder in festen und flüssigen Körpern sowie die Erforschung dieser Felder selbst hat erhebliche Fortschritte gemacht durch die Verwendung der optischen Spektren der Seltenen Erden. Bekanntlich bestehen die Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Seltenen Erden und ihrer Verbindungen aus Linien, welche zum Teil so scharf sind, wie sie nur bei freien Atomen, also bei leuchtenden Gasen und Dämpfen, beobachtet werden. Diese Linienschärfe wird besonders dann erreicht, wenn die Wärmeschwingungen des Kristallgitters durch Abkühlung auf tiefe Temperaturen weitgehend ausgeschaltet werden. Die Ursache für das Auftreten von so scharfen Linienspektren besteht darin, daß die Lichtemission oder -absorption ausschließlich erfolgt durch Übergang zwischen Energieniveaus innerhalb der 4f-Schale der dreifach positiv geladenen Ionen der Seltenen Erden. Hierbei bleiben also die 4f-Elektronen durch die umgebenden Elektronen der vollständig aufgefüllten 5s- und 5p-Schale geschützt. Über diese Art der Energieänderung herrscht heute kein Zweifel mehr, sie konnte auch am Beispiel des Ytterbiums einwandfrei bewiesen werden^{1) 2)}.

Ein Anteil der das Ion umgebenden elektrischen Felder greift jedoch durch diese schützende Elektronenhülle hindurch, was an der (Starkeffekt-) Aufspaltung der Spektrallinien erkennbar ist. So entstehen aus den meisten Linien, deren Abstände von der Größenordnung 1000 cm^{-1} sind, Liniengruppen der Breite von

¹⁾ H. Gobrecht, Z. ges. Naturw. **351** (1937).

²⁾ H. Gobrecht, Ann. Physik (5) **31**, 755 (1938).

etwa 100 cm^{-1} . Die Art und Größe der Aufspaltung bietet ein Mittel zur Erforschung der Symmetrie und Stärke des das Ion umgebenden elektrischen Feldes. Voraussetzung ist die genaue Kenntnis der Terme, zwischen welchen die Energieänderung erfolgt. Die Termanalyse macht wiederum besondere Schwierigkeiten deswegen, weil die im Gaszustand geltenden Auswahlregeln im festen und flüssigen Körper wegen der hohen elektrischen Felder verschiedener Symmetrie nicht anzuwenden sind³⁾. So ist erkenntlich, daß die Termanalyse besonders schwierig, aber auch besonders interessant und wichtig ist. Sie konnte zuerst mit Hilfe der Fluoreszenzspektren der Seltenen Erden begonnen werden⁴⁾.

Die vorliegende Arbeit behandelt das Thulium-Ion. Dieses hat 12 Elektronen in der 4f-Schale, das heißt, ihm fehlen 2 Elektronen bis zur vollen Schale. Es verhält sich daher so, als ob es nur 2 Elektronen in dieser Schale hätte. Dies ist beim Praseodym der Fall, weshalb zu erwarten ist, daß die Spektren der Ionen Pr^{+++} und Tu^{+++} unter Berücksichtigung der verschiedenen Kernladungszahl ähnlich sind. Nach den Beobachtungen einiger Autoren ist dies aber gar nicht der Fall, weshalb die Untersuchung dieser Frage erneut in Angriff genommen wurde. Es handelt sich dabei hauptsächlich um die Absorptionen des Tu^{+++} im Ultraviolett.

Mit Ausnahme der Elemente Pr und Tu und des noch nicht untersuchten Elementes 61 haben die Ionen aller Seltenen Erden von 1–13 4f-Elektronen eine kontinuierliche Absorption im Ultraviolett etwa bei 2500 \AA beginnend. Beim Pr und Tu ist dieses Kontinuum ganz sicher nicht vorhanden, der Verfasser hat eingehend danach bis 2200 \AA gesucht. Beim Pr ist im Ultraviolett auch keine scharfe Absorptionslinie vorhanden. Dagegen liegen beim Tu die folgenden widerspruchsvollen Beobachtungen vor:

Prandtl und Scheiner haben die Absorptionen der wässrigen Lösungen der Chloride der Seltenen Erden im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums gemessen und übersichtlich zusammengestellt⁵⁾. Nach dieser Arbeit hat auch das Tu^{+++} im Ultraviolett keinerlei Lichtabsorption (siehe Abb. 1, Spektrum 1).

Später hat Gobrecht⁶⁾ die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Tu^{+++} im ultraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich untersucht, findet aber im Gegensatz zu Prandtl und Scheiner im Ultraviolett eine Absorptionsgruppe bei $360 \text{ m}\mu$ und drei Gruppen zwischen 260 und $300 \text{ m}\mu$, von denen die eine stark und zwei schwächer sind. Die schwächeren Gruppen wurden möglicherweise für eine Verunreinigung durch Gadolinium gehalten, das in diesem Gebiet starke Absorptionen besitzt (siehe Abb. 1, Spektrum 3).

Kurz darauf untersuchten Meehan und Nutting⁷⁾ die Absorptionsspektren einiger Seltener Erden, darunter auch Thulium, im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich bis $350 \text{ m}\mu$. Auch sie fanden die Absorption bei $360 \text{ m}\mu$ (siehe Abb. 1, Spektrum 2).

In einer darauffolgenden Arbeit berichtet Spedding⁸⁾, daß Spedding und Gladrow das Absorptionsspektrum von $\text{Tu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ fotografiert hätten

³⁾ K. H. Hellwege, Naturwiss. **34**, 225 (1947).

⁴⁾ H. Gobrecht, Ann Physik (5) **28**, 673 (1937).

⁵⁾ W. Prandtl u. K. Scheiner, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 107 (1934) u. **232**, 267 (1937).

⁶⁾ H. Gobrecht, Ann. Physik (5) **31**, 600 (1938).

⁷⁾ E. J. Meehan u. G. C. Nutting, J. chem. Physics **7**, 1002 (1939).

⁸⁾ F. H. Spedding, Physic. Rev. **58**, 255 (1940).

und keine Spur der Absorptionsbanden zwischen 34000 cm^{-1} und 38000 cm^{-1} (das ist zwischen 260 und $300\text{ m}\mu$) beobachtet hätten, obgleich Kristalle von $2,5\text{ mm}$ Dicke benutzt worden seien.

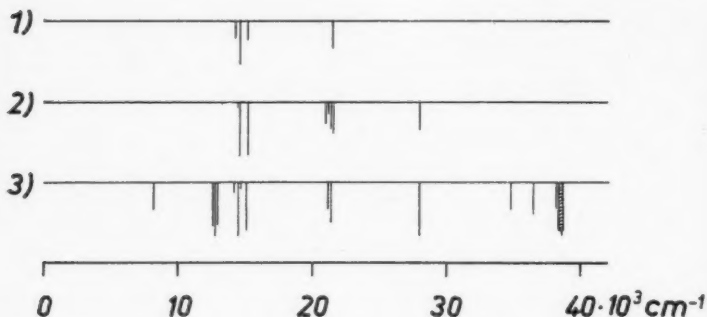


Abb. 1. Absorptionsspektren des Th^{4+} in Verbindungen. 1) ThCl_3 -Lösung, nach Prandtl und Scheiner⁵⁾, 1934. 2) $\text{Th}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Kristall nach Meehan und Nutting⁷⁾, 1939. 3) $\text{Th}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Kristall nach Gobrecht⁶⁾, 1938 und 1949

Zusammengefaßt war also der experimentelle Befund bis jetzt folgender:

1. Die Absorptionsbande im längerwelligen Ultraviolett bei 28000 cm^{-1} ist in zwei Untersuchungen gefunden und in einer Untersuchung nicht gefunden worden.

2. Die Absorptionsbanden im kürzerwelligen Ultraviolett zwischen 34000 cm^{-1} und 39000 cm^{-1} sind in einer Untersuchung gefunden und in zwei Untersuchungen nicht gefunden worden.

Im Hinblick auf die eingangs erwähnte Wichtigkeit der Kenntnis der Absorptionsspektren der Seltenen Erden, zu welcher noch die Bedeutung für die Erkennung der Elemente bei der chemischen Analyse kommt, schien es dringend erforderlich, die Widersprüche aufzuklären.

B. Experimenteller Teil und Ergebnisse

Bei dieser Sachlage konnte selbstverständlich nur ein äußerst reines Präparat für die Untersuchung in Frage kommen. Unter „rein“ ist in diesem Falle zu verstehen, daß keine scharfen Absorptionen anderer Elemente vorkommen. Besonders die vor dem Thulium stehenden Elemente Holmium und Erbium weisen starke Absorptionslinien auf, wogegen die nach dem Thulium stehenden Elemente nicht stören. Das dem Thulium folgende Ytterbium hat zwar im Ultraviolett eine kontinuierliche Absorption, aber keine linienhafte, und das dem Ytterbium folgende Cassiopeium hat 14 Elektronen in seiner 4f-Schale und kann daher ebenfalls nicht mehr stören. — Somit dürfte ein Thuliumpräparat für diesen Zweck wohl Ytterbium und Cassiopeium, aber keinesfalls Holmium oder Erbium enthalten.

Glücklicherweise konnte ein Präparat verwendet werden, das diesen Anforderungen entsprach⁹⁾. Es enthielt nach röntgenographischer Bestimmung 89,4% Tu, 4,9% Yb und 5,7% Cp. Damit war das Präparat für den geforderten Zweck genügend spektroskopisch rein. Das konnte auch an den Absorptionsspektren erkannt werden, auf welchen selbst die stärksten Linien der Nachbar-elemente fehlten.

Als Lichtquelle wurde das Kontinuum einer Wasserstoffentladung verwendet. Das Licht durchsetzte das etwa 0,3 mm dicke Kristallkonglomerat, das sich in einer Quarzküvette befand. Diese war von flüssiger Luft umgeben.

Die Spektren zeigt die Abb. 2. Man erkennt deutlich die ultravioletten Absorptionen des Thuliumsulfats. Es treten mit Sicherheit sowohl die Gruppen bei 28000 cm^{-1}

Tabelle
Die ultravioletten Absorptionslinien
des $\text{Tu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bei -180°C

Intensität (geschätzt)	λ (Å)	ν (cm^{-1})
3	3572	27985
3	3568	28020
10	3563	28058
3	2874	34790
2	2869	34850
4	2740	36490
5	2736	36540
5	2622	38130
5	2618	38190
3	2613	38260
10	von 2611 bis 2588	38280 38630

Einzelne Linie innerhalb dieser
Bande:

10	2592	38569
----	------	-------

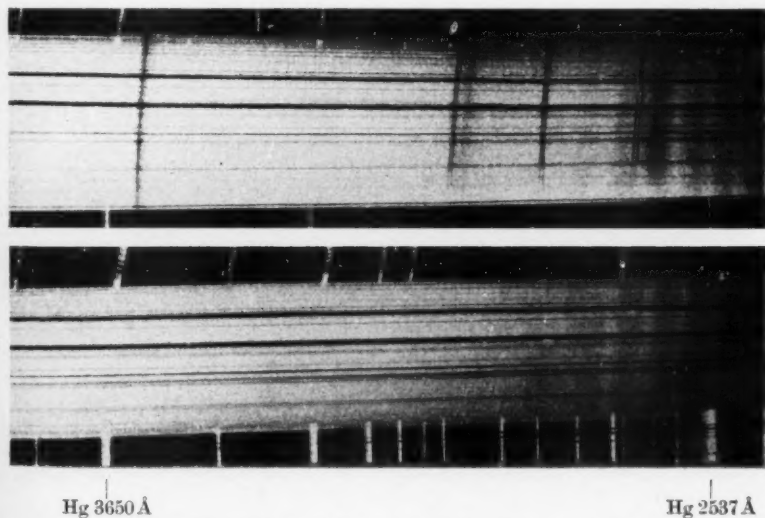


Abb. 2. a) Absorptionsspektrum von $\text{Tu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bei -180°C im Ultraviolett.
b) Gleiche Anordnung wie bei a), jedoch ohne Tu-Präparat; also Spektrum der Licht-
quelle (Wasserstoffkontinuum) und der etwa absorbierenden Medien im Strahlengang
(z. B. flüssige Luft). Vergleichsspektrum bei beiden Aufnahmen: Quecksilberbogen

⁹⁾ Herrn Prof. Dr. W. Feit möchte ich für die freundliche Überlassung des Präparates herzlich danken.

(360 $m\mu$) als auch die drei Gruppen zwischen 34000 cm^{-1} und 39000 cm^{-1} (300–260 $m\mu$) auf. Die Aufnahmen wurden mehrfach und bei verschiedenen Kristalldicken sowie auch bei Zimmertemperatur gemacht. Es kann kein Zweifel mehr bestehen, daß das Thulium im Ultraviolett diese Absorptionen besitzt. Damit wird die Richtigkeit der früheren Arbeit des Verfassers⁶⁾ bestätigt und darüber hinaus gezeigt, daß die früher dem Gadolinium zugeschriebenen Absorptionen (die beiden schwächeren Gruppen zwischen 34000 cm^{-1} und 39000 cm^{-1}) auch solche des Thuliums sind. In der Tabelle befinden sich die geschätzten Intensitäten, die gemessenen Wellenlängen und entsprechenden Wellenzahlen. Bis etwa 230 $m\mu$ ist keine weitere Absorption vorhanden.

Die Deutung der Spektren erscheint in einer späteren Arbeit.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 5. November 1949.)

cm⁻⁴
lenen
kein
ionen
) be-
lenen
cm⁻¹)
en In-
. Bis

sität.

nüg
ma

bes
Die
Ten
echl
Lon
Fer
verl
die
eine

Die
Von
ein
je n

von
Grö

125,

form

Ferromagnetismus als Einstein-Kondensation der Blochschen Spinwellen

Von G. Höhler

Inhaltsübersicht

Bloch hat darauf hingewiesen, daß die Spinwellen der Bose-Statistik genügen. Es wird gezeigt, daß im Rahmen der Blochschen Theorie der Ferromagnetismus einer Einstein-Kondensation der Spinwellen entspricht.

1. Die Einstein-Kondensation¹⁾ ist in der Literatur oft behandelt worden, besonders seit London sie in Beziehung zur Theorie des He II gebracht hatte²⁾. Die mathematische Diskussion über das Verhalten eines Bose-Gases bei tiefen Temperaturen wird immer wieder aufgegriffen³⁾ und ist wohl noch nicht abgeschlossen: Von experimenteller Seite ergab sich neuerdings eine Bestätigung der Londonschen Theorie durch Untersuchungen am He-Isotop der Masse 3, das der Fermistatistik gehorcht und sich, soweit man messen konnte (1,05° K), normal verhält, während der λ -Punkt von He⁴ bei 2,19° K liegt⁴⁾. Wir legen im folgenden die Londonsche Rechnung zugrunde.

2. London²⁾ geht von der Formel für die wahrscheinlichste Verteilung in einem Bose-Gas von N Teilchen aus:

$$N_i = \frac{g_i}{\exp(\varepsilon_i/kT + \alpha) - 1} \quad i = 0, 1, \dots \quad (1)$$

Die Energieskala wird so gewählt, daß $\varepsilon_0 = 0$. α ist durch $\sum N_i = N$ bestimmt. Von dieser Summe werden nur die ersten Terme beibehalten, der Rest wird durch ein Integral ersetzt⁵⁾. Für ein ideales Gas ergeben sich ganz verschiedene Werte α , je nachdem T größer oder kleiner als die „Kondensationstemperatur“ T_0 ist.

$$T_0 = \left(\frac{1}{2,612} \frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi k M} \quad (2)$$

Für $T > T_0$ ist α und damit auch N_0 , die Zahl der Teilchen im Grundzustand, von der Größenordnung 1. Wenn T hingegen T_0 unterschreitet, wird α von der Größenordnung $1/N$ und $N_0 = N(1 - (T/T_0)^{3/2})$. Das gewaltige Ansteigen der

¹⁾ A. Einstein, Ber. Berl. Akad. 261 (1924) und 3 (1925).

²⁾ F. London, Physic. Rev. 54, 947 (1938). Vgl. auch F. Kaempffer, Z. Physik 125, 369, 487 (1949).

³⁾ Zuletzt von R. B. Dingle, Proc. Camb. philosoph. Soc. 45, 275 (1949).

⁴⁾ D. W. Osborne, B. Weinstock u. B. M. Abraham, Physic. Rev. 75, 988 (1949).

⁵⁾ M. F. M. Osborne, Physic. Rev. 76, 396 (1949) verwendet die Eulersche Summenformel um festzustellen, wie weit die Summe durch ein Integral ersetzt werden darf.

Besetzungszahl des tiefsten Zustandes erfolgt in einem sehr kleinen Intervall um $T = T_0$. Die Zahl der Teilchen, die nicht im Grundzustand sind, $N - N_0 = N (T/T_0)^{3/2}$, läßt sich auch aus der Verteilungsformel für variable Teilchenzahl berechnen, da wir jetzt α neben ε_i/kT vernachlässigen können.

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{g_i}{\exp(\varepsilon_i/kT) - 1} = N - N_0 = N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \quad (3)$$

Dies bedeutet, daß es im Falle der Einstein-Kondensation für die Terme $i > 0$ praktisch nicht auf die Gesamtzahl der vorhandenen Teilchen ankommt.

3. In der Blochschen Theorie des Ferromagnetismus^{*)} betrachtet man einen Kristall von N Atomen, in dem jedes Atom außerhalb der abgeschlossenen Schalen nur ein Elektron und zwar im s -Zustand hat. Energie E_i und Spinsumme in einer durch ein äußeres Feld H gegebenen Richtung werden nun für jeden Zustand des Kristalls quantenmechanisch berechnet. Aus der Spinsumme schließt man leicht auf das magnetische Moment. Der temperaturabhängige Mittelwert $M(T)$ dieser Größe folgt dann aus einer bekannten Formel der statistischen Mechanik. Ferromagnetismus liegt vor, wenn für kleine äußere Felder H das magnetische Moment \bar{M} ein endlicher Bruchteil des magnetischen Moments bei Ausrichtung aller Spins μN bleibt. Wenn das Feld nach rechts zeigt, gibt es in einem ferromagnetischen Kristall bei tiefen Temperaturen nur wenige Linksspins. Diese bleiben, wie die Rechnung zeigt, nicht an einem Ort, sondern wandern als „Spinwellen“ durch den Kristall. Die Energie einer Spinwelle hängt von ihrem Ausbreitungsvektor ab und ihre Terme erfüllen ein ganzes Band. In der Blochschen Näherung erhält man die Energie des Kristalls bis auf eine Konstante einfach durch Addition der Energien der Spinwellen. Diese Ein-Teilchen-Näherung des Ferromagnetismus hat formal große Ähnlichkeit mit der der Metalltheorie. Man kann am unteren Rand des Bandes die Energiefunktion entwickeln und ebenso wie dort den Elektronen hier den Spinwellen eine „Masse“ zuschreiben. Die Masse ist größer als die üblichen scheinbaren Massen der Elektronen, weil das hier maßgebliche Austauschintegral kleiner ist. Man kann es aus der Curie-Temperatur abschätzen und kommt auf einige hundertstel eV, was auf etwa 20 Elektronenmassen führt. Beim Vergleich mit einem idealen Gas sind die Randbedingungen zu beachten. Die Analogie hört auf, wenn wir zum Mehrteilchenproblem übergehen. Wie sich aus der Blochschen Energiefunktion des ferromagnetischen Kristalls entnehmen läßt, gehorchen die Spinwellen der Bose-Statistik. Wir geben die Energie für ein einfach-kubisches Gitter an:

$$E_i = \sum_{i=1}^{N_i} A k_i^2 + 2 \mu H N_i + \text{const} = \sum_{i=1}^{N_i} \left(\frac{p_i^2}{2M} + 2 \mu H \right) + \text{const} \quad (4)$$

a = Gitterkonstante, $A = \hbar^2/2M a^2$ = Austauschintegral, k = Wellenzahl, $p = \hbar k/a$ = Impuls. Wir erhalten alle E_i , wenn wir die $\varepsilon_i = A k_i^2$ unabhängig voneinander die Terme des Bandes durchlaufen lassen und N_i , die Zahl der Linksspins, die Werte 0, 1, 2, ... annimmt. Insbesondere dürfen also mehrere Linksspins den

^{*)} A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handbuch der Physik 24, 2, S. 601, Springer Berlin 1933.

gleichen Term des Bandes besetzen. (4) enthält die Näherung $A k_i^2 \approx 2A(1 - \cos k_i)$ und ist daher nur für den unteren Teil des Bandes gültig. Das stört aber nicht, weil in der Blochschen Theorie tiefe Temperaturen vorausgesetzt sind und die Besetzungszahlen der höheren Terme nachher sowieso keine Rolle spielen.

Wir wollen das mittlere magnetische Moment berechnen. Dazu brauchen wir die mittlere Zahl der Linksspins, die mit der Zahl der „Partikel“ übereinstimmt, die die Terme des Bandes besetzen. Während Bloch von einem kanonischen Ensemble ausgeht und die Bose-Formel ableitet, wollen wir diese gleich ansetzen:

$$\bar{N}_l = \sum_{\text{Band}} \frac{g_l}{\exp\left(\frac{g_l + 2\mu H}{kT}\right) - 1} \quad (5)$$

Die Wahl des Energienullpunktes ist dadurch gegeben, daß wir durch Aufwendung der Energie $2\mu H$ einen Spin umklappen⁷⁾ und so ein Teilchen am unteren Rand des Bandes „erzeugen“ können. Wir rechnen mit variabler Teilchenzahl; wir könnten aber ebensogut die Formel für feste Teilchenzahl verwenden, wenn wir die restlichen Teilchen $N - N_l$ jeweils in den Term mit der Energie 0 setzen und hinzufügen, daß sie hier keinen Beitrag zum Gesamtspin $\mu(N - 2N_l)$ geben. Schließlich lassen wir H so klein⁸⁾ werden, daß wir die Ausrechnung in Formel (3) übernehmen können. H darf nicht Null werden, denn ohne äußeres Feld wird die Zahl der Linksspins sehr groß, weil sich bei unserem Modell des Ferromagneten als Mittelwert des magnetischen Moments in einer bestimmten Richtung dann Null ergeben muß, wie man leicht direkt einsieht.

$$\bar{M}(T) = \mu(N - 2\bar{N}_l) = \mu N(1 - (T/\Theta)^{3/2}); \quad \Theta = \frac{4\pi A}{k(2 \cdot 2,612)^{3/2}} \quad (6)$$

Das ist genau die Blochsche Formel⁸⁾. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei dem von London betrachteten Beispiel eines Bose-Gases von Massenpunkten ohne Wechselwirkung. Es tragen zum Druck (bei uns zum Gesamtlinksspin) nur diejenigen Teilchen bei, die nicht im Grundzustand sind. Extrapoliert man die Blochsche Theorie bis zur Curie-Temperatur, so entspricht diese der Kondensations Temperatur.

4. Da unsere Beschreibung mit Partikeln der Blochschen Theorie äquivalent ist, ergibt sich ihr gegenüber nichts Neues. Eine Berechnung des Anteils an der spezifischen Wärme gibt das bereits bekannte $T^{3/2}$ -Gesetz. Bedeutung könnte unsere Betrachtung dadurch erlangen, daß es gelingen könnte, Ergebnisse, die für das als Bose-Gas behandelte He II gefunden wurden, auf die Theorie des Ferromagnetismus zu übertragen. So könnte man daran denken, durch Berücksichtigung einer geeigneten „Wechselwirkung“ zwischen den Bose-Partikeln eine Verbesserung der Blochschen Theorie zu erreichen, etwa als Annäherung für die Betheschen Spinkomplexe. — In einer gerade erschienenen Arbeit hat Osborne⁹⁾ Rechnungen über dünne He-Filme veröffentlicht, die bei einer Übertragung interessante Schlüsse über das Verhalten dünner Schichten ferromagnetischer Kristalle sowie der Flächengitter zulassen. Nehmen wir einmal an, daß die Übertragung erlaubt ist, was natürlich noch genauer zu überprüfen wäre, so ergibt sich

⁷⁾ Genauer über das „Umklappen“ bei W. Döring, Z. Physik **124**, 510 (1948).

⁸⁾ Bei Bethe l. c.⁸⁾ fehlt ein Faktor $1/\pi^{3/2}$.

eine wesentliche Einschränkung des Blochschen Ergebnisses, daß Flächengitter niemals ferromagnetisch sind. Es gilt nämlich nur für unendlich große N . Denkt man sich das Flächengitter zu einem räumlichen Gitter ergänzt und nennt man die (extrapolierte) Curie-Temperatur des räumlichen Gitters T_1 , so ist die des Flächengitters im wesentlichen $T_1/\ln N$. Sie strebt zwar für große N gegen Null, ist aber bei den praktisch vorkommenden Werten durchaus noch zu beachten. Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments \bar{M} wäre beinahe linear, also anders als beim Blochschen Gesetz (6). Die Abhängigkeit von N würde eine Strukturempfindlichkeit bedeuten.

Während der Übergang von der quantenmechanischen Theorie zu der anschaulichen Spinwellentheorie gute Erfolge brachte⁹⁾, kann man von vornherein sagen, daß der entsprechende Übergang auf eine klassische Partikeltheorie kaum von Bedeutung sein wird.

Ich möchte Herrn Professor Möglich für Diskussionen und Herrn Professor Hund für die Einladung zu einem Ferienseminar über Festkörperprobleme in Georgenthal herzlich danken.

⁹⁾ F. Bloch, Z. Physik **74**, 295 (1932). Vgl. auch W. Döring, Z. Physik **124**, 501 (1948).

Berlin, Institut für theoretische Physik der Humboldt-Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 30. November 1949.)

**Über das Auftreten ungeordneter Elektronenschwingungen
(Rauschen) in einer elektrodenlosen Hochfrequenzentladung
unter dem Einfluß eines statischen Magnetfeldes**

Von *Bernhard Koch und Hugo Neuert*

(Mit 5 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Im Zusammenhang mit Resonanzerscheinungen, die in einer Hochfrequenzentladung unter dem Einfluß eines statischen Magnetfeldes aufgetreten waren, wurden in einem von den Gefäßdimensionen abhängigen Druckbereich (um 10^{-3} Torr) intensive ungeordnete Elektronenschwingungen (Rauschen) beobachtet. Es wurde das Auftreten des Rauschphänomens als Funktion des statischen Magnetfeldes und im Zusammenhang mit der Leistungsaufnahme der Gasentladung im Resonanzfall untersucht. Es besteht offensichtlich ein enger Zusammenhang zwischen Intensität und Frequenzbereich des Rauschens mit ungewöhnlich hohen magnetischen Wechselfeldstärken im Entladungsinnern.

Im Verlauf einer Reihe von Untersuchungen an einer Hochfrequenz-Ionenquelle¹⁾ hatte sich bei Überlagerung eines statischen Magnetfeldes senkrecht zum magnetischen Hochfrequenzfeld ein resonanzartiger Verlauf der von der Entladung aus der Schwingspule des Senders entnommenen Energie als Funktion der Stärke des statischen Feldes H_0 bei Festhaltung aller anderen Parameter (Anodenspannung, Druck und Senderfrequenz) ergeben. Über die Einzelheiten dieses Effektes wurde bereits früher ausführlich berichtet²⁾ — im folgenden als I zitiert.

Insbesondere konnte aus der im Resonanzbereich auftretenden dispersionsartigen erheblichen Verstimmung des Senders auf die Existenz stärkerer Ringströme in der Entladung geschlossen werden. Die dort gegebene Abschätzung der Ringstromstärken beruht indessen auf vereinfachenden Annahmen, die in dieser Form nicht ohne weiteres erfüllt zu sein brauchen. Diese Werte bedürfen daher noch einer experimentellen Nachprüfung und evtl. Korrektur. An der Schlußfolgerung der Existenz starker Ringströme ändert diese Einschränkung jedoch nichts.

Ferner wurde bei höheren Senderleistungen in dem der Beobachtung dienenden hochselektiven Kurzwellenempfänger ein die eindeutige Reproduzierbarkeit der Resonanzkurve beeinträchtigendes und sich über einen breiten Frequenzbereich erstreckendes intensives „Rauschen“ an Stelle der sonst vorhandenen

¹⁾ H. Neuert, Z. Naturforsch. **4a**, 449 (1949).

²⁾ B. Koch u. H. Neuert, Z. Naturforsch. **4a**, 456 (1949).

scharfen Abstimmung festgestellt; abgesehen von der hier wesentlich größeren Intensität entsprach der äußere Charakter dieser Erscheinung völlig dem wohl bekannten Schrot- bzw. thermischen Widerstandsrauschen. Ein Beispiel für eine derartige durch den Rauscheffekt stark beeinflusste Abstimmungskurve wurde bereits in I gegeben.

Um genaueren Aufschluß über die im Resonanzfall festgestellte Veränderung der Hochfrequenz-Feldverteilung im Innern des zylindrischen oder kugelförmigen

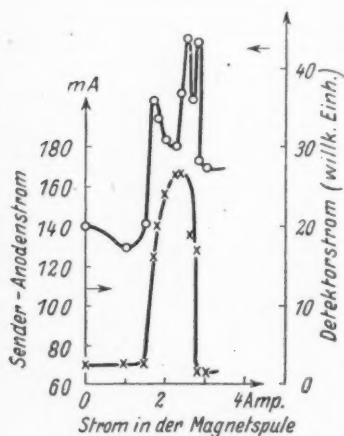
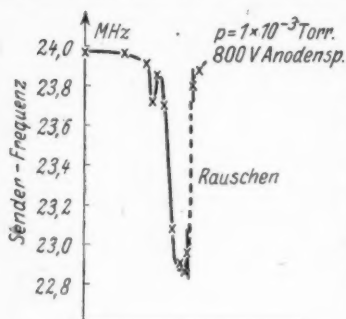


Abb. 1. Zylindergefäß

Eichmessungen gezeigt hatten, annähernd proportional der von der Entladung aufgenommenen Leistung ist. Ferner ist in derselben Abbildung der annähernd dem Quadrat der magnetischen Wechselfeldstärke proportionale Detektorstrom aufgetragen, wie er in der Mitte der Entladung bei konstant gehaltener Anodenspannung von 800 V auftrat; der Gasdruck betrug hier $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ Torr. Es fällt auf, daß außer der Parallelität kleinerer Unregelmäßigkeiten der Abstimm- und Detektorstromkurve letztere zwei deutlich getrennte Maxima aufweist, von denen das eine dem Minimum der Abstimmungskurve, also einem Maximum des Ringstromes entspricht. Das zweite

Entladungsgefäß zu erhalten, wurden fernerhin Messungen über die Feldverteilung mittels einer in der Entladung drehbar angeordneten Spulensonde durchgeführt, worüber ebenfalls in I berichtet wurde. Die Ebene der Spule verlief parallel zur Ebene der äußeren Erregerspule und der in ihr durch das magnetische Wechselfeld erregte Hochfrequenzstrom diente nach Gleichrichtung mit einem Germanium-Kristalldetektor als Maß für die örtliche Feldstärke (vgl. I, Abb. 6). Dabei ergab sich, daß im Resonanzfall ebenfalls bei Überschreitung einer bestimmten Mindestleistung des Senders sehr hohe Wechselfeldstärken auftraten, die z. T. außerhalb des Meßbereiches des Detektorkristalles ($> 25 \text{ mA}$) lagen.

Es werden im folgenden nun einige weitere Versuche mitgeteilt, die zum Ziele hatten, den Zusammenhang des Rauscheffektes mit diesen hohen Feldstärken im Innern der Entladung näher zu prüfen.

Die Versuche wurden mit der schon in I ausführlich beschriebenen Apparatur sowohl mit zylindrischem (5 cm Durchm.) als auch kugelförmigem Entladungsgefäß (2 Liter-Kolben) durchgeführt.

Abb. 1 zeigt als Beispiel der beim zylindrischen Gefäß auftretenden Verhältnisse unter der Abstimmungskurve des Senders als Funktion des statischen Magnet-Feldes H_0 ($1 \text{ A} \approx 20 \text{ Gauß}$ im Fall des Zylinders, $\approx 15 \text{ Gauß}$ im Fall der Kugel) den Verlauf des Anodengleichstroms, der, wie vorherige

Maximum dagegen entspricht einem breiten Rauschgebiet, das auf der dem höheren Magnetfeld zugehörigen Flanke des Resonanzeffektes auftritt. Während sich hier die feinere Struktur der Feldstärken-Resonanzkurve in der Leistungskurve noch nicht ausdrückt, zeigt die bei etwas geringerem Druck ($\approx 0,7 \cdot 10^{-3}$ Torr) durchgeführte Messung der Abb. 2 neben dem hier wesentlich stärker ausgeprägten und vom ersten Maximum nicht mehr getrennten zweiten Maximum des Detektorstromes eine dem Rauscheffekt entsprechende nochmalige Spitze in der Leistungs-Resonanzkurve.

Bei der Entladung im Kugelgefäß scheinen die Verhältnisse weit weniger übersichtlich zu sein; zweifellos dürften hierfür in erster Linie das größere Streu-

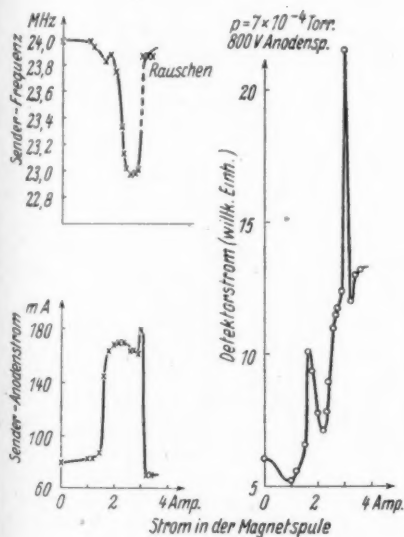


Abb. 2. Zylindergefäß

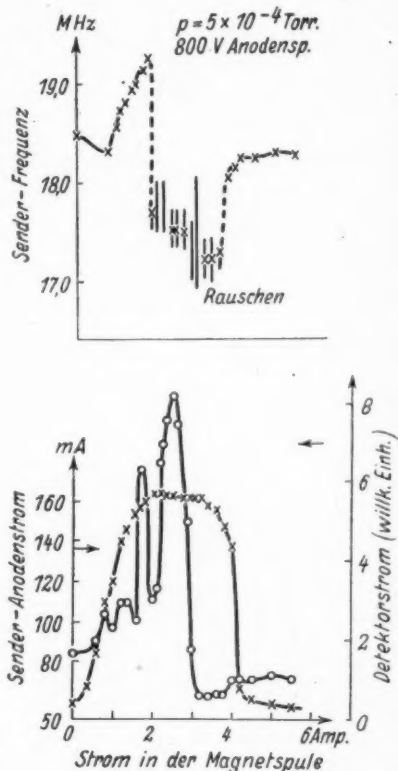


Abb. 3. Kugelgefäß

feld der Erregerspule und die stärkere Inhomogenität des statischen Feldes gegenüber dem Fall des Zylindergefäßes verantwortlich sein.

Zunächst fällt auf, daß die Kurve für die Verstimmung des Senders im Fall der Kugel wesentlich anders verläuft als beim Zylindergefäß. Bei diesem war nur in einem begrenzten Druckbereich (um $1,5 \cdot 10^{-3}$ Torr) ein Frequenzanstieg auf der Seite kleiner H_0 -Werte aufgetreten, während sich dieser bei der Kugel durchweg über den ganzen untersuchten Druckbereich ($0,5$ bis $7 \cdot 10^{-3}$ Torr) zeigte. Ferner ist hier der Verlauf der Abstimmkurve durch das Auftreten eines wesentlich intensiveren und ausgedehnten Rauschspektrums stark verschmiert. Bei sehr

niedrigem Druck ($\approx 0,5 \cdot 10^{-3}$ Torr) besitzt dieses Spektrum trotz seiner Ausdehnung über fast den gesamten „Dispersionsbereich“ deutliche Abstimmungsschwerpunkte — vgl. Abb. 3, so daß die Frequenzkurve noch mit Sicherheit reproduzierbar ist. Das Hauptmaximum des Wechselfeldes im Entladungsinnern scheint gegenüber dem Frequenzminimum nach kleineren Werten von H_0 verschoben,

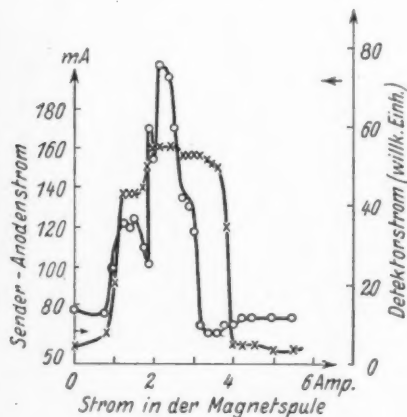
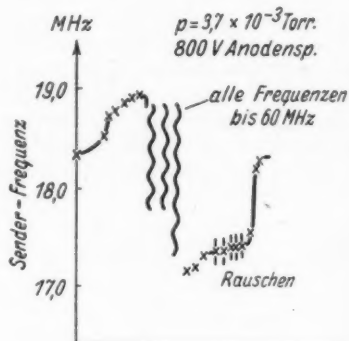
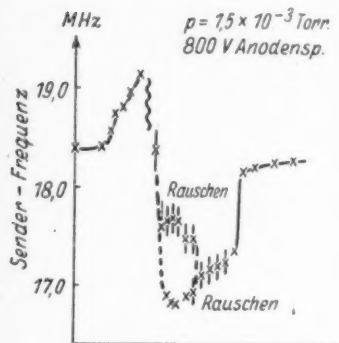


Abb. 4. Kugelgefäß

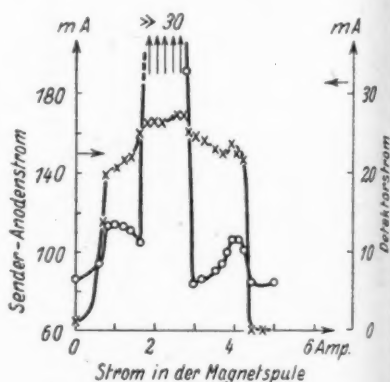


Abb. 5. Kugelgefäß

während das erste schwächere Maximum hier dem Bereich der starken Frequenzabnahme mit wachsendem H_0 entspricht. Bei höherem Druck (Abb. 4, $p \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$ Torr) tritt nun mit wachsendem H_0 ein dem ersten Feldstärkenmaximum entsprechendes intensives und sogar eine Abstimmung nicht mehr gestattendes Rauschen zu Beginn der Frequenzabnahme auf. Ferner zeigt sich eine charakteristische Aufspaltung des bereits aus Abb. 3 ersichtlichen Rauschspektrums in zwei getrennte Gebiete, von denen das längerwellige noch eine scharfe Abstimmung ergibt. Das Zusammenfließen beider Gebiete rechts von der Resonanzstelle entspricht dem Zurückgehen des Detektorstromes etwa auf seinen Normal-

wert; das Rauschphänomen beginnt hier mit weiter steigenden H_0 mehr den Charakter der von Sprühentladungen ausgehenden Störungen anzunehmen und verschwindet gleichzeitig mit der Frequenzverwerfung des Senders, bei höheren Drücken ($> 3 \cdot 10^{-3}$ Torr) meistens sprunghaft.

Bei weiterer Erhöhung des Druckes vereinigen sich die beiden durch ihren unterschiedlichen Rauschcharakter bisher noch getrennten Teile der Abstimmkurve zu einem einzigen breiten Emissionsgebiet (Abb. 5), innerhalb dessen die ungedämpfte Schwingungsenergie des Senders offenbar vollständig in eine statisch ungeordnete Anregung des Plasmavolumens transformiert wird, die ihrerseits wieder Anlaß zur Emission inkohärenter elektromagnetischer Strahlung ist. Ein Auffinden definierter Frequenzen war dabei im gesamten Abstimmungsbereich des Empfängers (3 bis 25 MHz) überhaupt nicht mehr möglich. Offenbar ergibt sich aus der Verbreitung der Schwingungsanregung über ein sehr ausgedehntes Frequenzgebiet eine so geringe Energiedichte pro Frequenzeinheit, daß die der Bandbreite des Empfängers entsprechende Empfangsenergie hinter dem Eigenrauschen des Gerätes zurücktrat. Dagegen zeigte ein in die unmittelbare Nähe des Entladungsgefäßes gebrachter Absorptionswellenmesser stark fluktuierende und schwankende Anzeige bis zum Ende seines Meßbereiches (> 60 MHz).

Diese Erscheinung verlief genau parallel zu einem außerordentlich starken und sprunghaftigen Anstieg des Detektorgleichstromes bis weit über seinen eigentlichen Meßbereich hinaus, so daß eine genauere Vermessung des Verlaufs der Hochfrequenz-Feldstärke in diesem Bereich nicht mehr erfolgen konnte; aus der Stärke dieses Effektes läßt sich jedoch abschätzen, daß das magnetische Wechselfeld in der Entladung mindestens um den Faktor 5 gegenüber seinem Wert außerhalb der Resonanz und somit noch wesentlich über den der Leistungsmehraufnahme entsprechenden Wert angestiegen ist.

Eine quantitative Deutung der beobachteten Erscheinungen einschließlich des Resonanzeffektes selbst erscheint infolge der komplizierten Bewegungsformen der durch das Hochfrequenz-Wirbelfeld der Entladung beschleunigten Elektronen in dem sich aus statischem und hochfrequentem Wechselanteil zusammensetzenden Magnetfeld recht schwierig.

Eine mögliche Erklärung der Rauschvorgänge scheint sich in der Anregung von inkohärenten Plasma-Schwingungen durch die im Resonanzfall sich ausprägende kontinuierliche Elektronenströmung zu bieten, wie es in dem einfacheren Fall einer ebenen Elektronenströmung in einem homogenen (magnetfeldfreien) Plasma von Schumann³⁾, Borgnis⁴⁾, Bohm und Gross⁵⁾ u. a. theoretisch und von Merrill und Webb⁶⁾ sowie Wehner⁷⁾ für schnelle in ein Gasentladungsplasma eingeschossenen Elektronen experimentell nachgewiesen wurde. Im Sinn dieser Auffassung würde der unter dem Einfluß des statischen Feldes zustande kommende Resonanzeffekt eine merklich über der Energieaufnahme im magnetfeldfreien Fall liegende mittlere Geschwindigkeit der im Ringstrom geführten Elektronen bewirken. Infolge von Stoßdämpfung bzw. Streuung erfolgt eine Umwandlung dieser gerichteten Bewegungsenergie in statistisch ungeordnete und sich über einen großen Frequenzbereich erstreckende Schwingungsenergie der Plasma-

³⁾ W. O. Schumann, Z. Physik **121**, 7 (1943).

⁴⁾ F. Borgnis, Helv. phys. Acta **20**, 207 (1947).

⁵⁾ D. Bohm, E. P. Gross, Physic. Rev. **75**, 1864 (1949).

⁶⁾ H. J. Merrill, H. W. Webb, Physic. Rev. **55**, 1191 (1939).

⁷⁾ G. Wehner, Ann. Physik **41**, 501 (1942).

elektronen. Es erscheint bemerkenswert, daß beispielsweise im Fall des Kugelfäßes ein besonders starker Rauscheffekt oberhalb solcher Druckwerte auftritt, für die die freie Elektronenweglänge gleich den oder kleiner als die Gefäßdimensionen zu werden beginnt und somit der Energieverlust der Elektronenströmung vorwiegend durch Volumstöße erfolgt (erkennbar auch am starken Aufleuchten der Entladung!).

Streuung an den in erster Näherung als ruhend anzusehenden Ionen bewirkt eine Abweichung der Elektronen aus der durch die Ringstromentladung gekennzeichneten Bahn, so daß für genügend niedrigen Druck ein Teil der Elektronenenergie zur Wand abgegeben wird. Für das Verhältnis von Volumen- zu Wandstößen bleibt daher auch hier die mittlere Weglänge, bestimmt durch Gefäßdimensionen und Druck maßgebend. Beispielsweise ist für $p = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Torr und $T = 300^\circ \text{ K}$ in Wasserstoff $\lambda_e \approx 20 \text{ cm}$, während der Kugeldurchmesser hier 16 cm betrug. Bei merklich höheren Drücken wird die Energieaufnahme pro mittlere freie Elektronenweglänge zu klein, um überhaupt den Resonanzeffekt und die damit verbundene Rauscherscheinung zur Ausbildung kommen zu lassen. Eine eingehendere quantitative Theorie der Erscheinung, insbesondere auch eine genauere Abschätzung der Resonanzströme hätte von der Wechselwirkung zwischen dem äußeren Erregungskreis und dem als angekoppelten Schwingungskreis aufgefaßt und in seiner Eigenresonanz durch das statische H_0 -Feld bestimmten Plasma zu erfolgen. Dabei erfordert zunächst einmal schon die quantitative Begründung des Zusammenhanges zwischen H_0 und der Plasma-Eigenresonanz eine gesonderte Untersuchung. Aber auch ohne eine solche quantitative Theorie der vorstehend und in I mitgeteilten Messungen scheint bereits die Tatsache von grundsätzlicher Bedeutung zu sein, daß hier unter dem Einfluß eines statischen Magnetfeldes in einem Plasma eine statistisch ungeordnete Schwingungsanregung durch eine geordnete Elektronenströmung erfolgt und das Plasmavolumen damit zur Quelle inkohärenter Strahlung mit einer merklich höheren Intensität wird, als es der Elektronentemperatur in diesem Volumen entspricht.

Weil/Rhein, Sternenschanzstr. 38.

(Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1949.)

Der

In
auf d
Feld
war s
Es ge
die g
Effek
Diffu
Größ
inner

Ü
portv
lich d
magn
erziel
eine
Maxi
Bedin
die f
Z
suchu

1)
3/2, I
Feld
H. G
2)
I. An
117 (I
— D
3)
Frös
30, 7
4)
26, 14
Ned.

Der Einfluß magnetischer Felder auf die Transporterscheinungen in Gasen (Diffusion)

Von Hermann Senftleben und Heinz Schult †

(Mit 5 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Im Rahmen der Untersuchungen über die Einwirkung magnetischer Felder auf die Transportphänomene in Gasen fehlte noch der einwandfreie Nachweis des Feldeinflusses auf die Diffusion. Die experimentelle Durchführung dieser Aufgabe war schwierig, weil der Einfluß der Magnetostriktion ausgeschaltet werden mußte. Es gelang, eine Anordnung zu finden, die diese Schwierigkeit vermeidet und doch die genügende Empfindlichkeit besitzt, um den zu erwartenden sehr kleinen Effekt nachzuweisen. Es ergab sich bei 10000 Gauß eine relative Abnahme des Diffusionskoeffizienten Wasserstoff—Sauerstoff von ca. 10^{-4} , d. h. von einer Größenordnung, die nach den früheren Untersuchungen über Wärmeleitung und innere Reibung zu erwarten war.

Über den Einfluß äußerer magnetischer und elektrischer Felder auf die Transportvorgänge in Gasen liegt eine ganze Reihe von Untersuchungen vor¹⁾. Wirklich endgültige quantitative Ergebnisse sind bisher nur im Falle der Einwirkung magnetischer Felder auf Wärmeleitvermögen²⁾ und innere Reibung³⁾ von Gasen erzielt worden. Hier zeigte sich, daß das Magnetfeld in paramagnetischen Gasen eine Abnahme dieser beiden Transportgrößen bewirkt, deren Größenordnung im Maximum ca. 1% beträgt. Die Abhängigkeit dieses Effektes von den äußeren Bedingungen (Feldstärke, Druck, Temperatur) zeigt deutliche Gesetzmäßigkeiten, die für die innere Reibung und die Wärmeleitung parallel laufen.

Zur theoretischen Deutung dieser Beobachtungen liegen verschiedene Untersuchungen vor⁴⁾. Die experimentellen Ergebnisse wiesen darauf hin, daß es sich

¹⁾ Zusammenfassender Bericht K. F. Herzfeld, Hand- u. Jahrbuch Chem. Phys. 3/2, IV, S. 222. 1939. — E. W. Becker, Z. Naturf. **2a** (1947) 297. — Speziell für elektr. Felder: H. Senftleben u. W. Braun, Z. Physik **102**, 480 (1936). — H. Senftleben u. H. Gladisch, Z. Physik **126**, 289 (1949).

²⁾ H. Senftleben, Physik. Z. **31**, 961 (1930). — H. Senftleben u. J. Pietzner, I. Ann. Physik **16**, 907 (1933). — II. Ann. Physik **27**, 108 (1936). — III. Ann. Physik **27**, 117 (1936). — IV. Ann. Physik **30**, 541 (1937). — E. Rieger, Ann. Physik **31**, 453 (1938). — D. Sichtig, Ann. Physik **38**, 274 (1940).

³⁾ H. Engelhardt u. H. Sack, Physik. Z. **33**, 724 (1932). — M. Trautz u. E. Fröschel, Ann. Physik **22**, 223 (1935). — H. Senftleben u. H. Gladisch, Ann. Physik **30**, 713 (1937) u. **33**, 471 (1938). — H. Torwegge, Ann. Physik **33**, 459 (1938).

⁴⁾ M. v. Laue, Ann. Physik **23**, 1 (1935) u. **26**, 474 (1936). — C. J. Gorter, Naturwiss. **26**, 140 (1938). — F. Zernicke u. C. van Lier, Physica **6**, 961 (1939). — C. J. Gorter, Ned. Tijdschr. v. Natuurk. **7**, 89 (1940).

um eine Beeinflussung der mittleren freien Weglänge durch das Magnetfeld handeln müsse, und zwar um eine Verkleinerung derselben infolge Vergrößerung des molekularen Wirkungsquerschnittes.

Eine quantitative Deutungsmöglichkeit entwickelte zuerst Gorter⁶⁾. Sie gelang ihm und seinen Mitarbeitern auf Grund genauer Diskussion der Mittelwertbildungen, die durch das Eintreten einer Larmorpräzession der Moleküle im Magnetfeld notwendig werden. Der zugrunde liegende Gedankengang ist folgender: Der Stoßquerschnitt q eines nicht kugelförmigen Moleküls, z. B. des Sauerstoffs, hängt ab von dem Winkel φ zwischen Flugrichtung und Rotationsachse des Moleküls. Zu jeder freien Weglänge l gehört ein Wert von $q(\varphi)$, und zwar ist $l = \frac{C}{q(\varphi)}$, wobei in der Konstanten C die Dichte und die Dimensionen der übrigen Moleküle enthalten sind. Die mittlere freie Weglänge ist also: $\bar{l} = \left(\frac{C}{\overline{q(\varphi)}} \right)$. — Wenn nun durch ein genügend starkes Magnetfeld das Molekül eine Larmorpräzession ausführt, die so schnell ist, daß zwischen zwei aufeinander folgenden Stößen der Winkel φ mehrmals alle Werte durchläuft, so kann man für jedes solche Molekül denselben mittleren Stoßquerschnitt $\overline{q(\varphi)}$ ansetzen und erhält dementsprechend die mittlere freie Weglänge $\bar{l} = \frac{C}{\overline{q(\varphi)}}$. Da ganz allgemein $1/\bar{s} < \overline{1/s}$ ist, so würde also das Magnetfeld eine Herabsetzung der mittleren freien Weglänge bewirken, und das würde eine Verkleinerung der Werte der Transporterscheinungen, wie sie beobachtet wurde, bedingen.

F. Zernicke und C. van Lier⁶⁾ entwickelten Gorters Gedanken, die hier nur kurz qualitativ skizziert wurden, genauer und konnten weitgehend, wenn auch noch nicht vollständig, die experimentell gefundenen Gesetzmäßigkeiten deuten. Die eingehendste Darstellung gab schließlich Gorter⁷⁾.

Da nicht nur die Wärmeleitung und innere Reibung durch die mittlere freie Weglänge bestimmt sind, sondern auch die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase, so lag es nahe, zu untersuchen, ob auch diese Größe durch Magnetfelder beeinflusst wird. Mit diesem Ziel sind schon früher Untersuchungen vorgenommen worden⁸⁾; es diffundierten dabei Sauerstoff (paramagnetisch) und ein diamagnetisches Gas ineinander. Ein Einfluß des Magnetfeldes auf die Geschwindigkeit, mit der die Gase sich mischten, war nachweisbar. Es wurde aber damals vermutet und durch spätere Untersuchungen bestätigt, daß dieser Einfluß zum größten Teil auf magnetomechanische Effekte, d. h. Magnetostriktion, zurückzuführen sei⁹⁾. Bei den Versuchen über Diffusion ist natürlich im allgemeinen ein Partialdruckgefälle des Sauerstoffs vorhanden; im Interesse der Empfindlichkeit muß es sogar möglichst groß sein. Beim Einschalten des Feldes ergibt sich dann aber zwangsläufig durch Magnetostriktion auf der Seite des höheren Sauerstoffpartialdruckes eine größere Drucksteigerung als auf der anderen Seite und damit eine Strömung in Richtung des Partialdruckgefälles, durch welche der Diffusionsvorgang vollständig überlagert und gestört wird. Es ist später auf den verschiedensten Wegen

⁶⁾ C. J. Gorter, a. a. O.

⁶⁾ F. Zernicke u. C. van Lier, a. a. O.

⁷⁾ C. J. Gorter, a. a. O.

⁸⁾ H. Senftleben, Physik. Z. **34**, 835 (1933).

⁹⁾ Für den Fall elektrischer Felder sind die entsprechenden elektromechanischen Effekte sehr stark. Vgl. z. B. H. Senftleben u. H. Gladisch, Z. Physik **126**, 289 (1949).

versucht worden, diese rein magnetomechanischen Störungen zu unterbinden, ohne daß der gewünschte Erfolg erzielt werden konnte. Es muß unbedingt, um Strömungen zu vermeiden, erreicht werden, daß die Diffusion vor sich geht, ohne daß im paramagnetischen Gas (O_2) ein Druckgefälle auftritt. Dies erwies sich schließlich auf folgendem Wege als möglich: Es wurde die Diffusion zweier diamagnetischer Gase (bei unseren Versuchen N_2 und H_2) ineinander, durch Sauerstoff konstanten Druckes hindurch, beobachtet. Der Partialdruck des Sauerstoffs war dabei groß gegen die Partialdrücke des Stickstoffs bzw. Wasserstoffs. Dadurch ist die Diffusionsgeschwindigkeit jedes der beiden diamagnetischen Gase im wesentlichen durch Stöße Wasserstoff—Sauerstoff und Stickstoff—Sauerstoff bestimmt. Der Einfluß des Magnetfeldes auf Stöße dieser Art wird also die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bzw. Stickstoffs verändern, falls sich

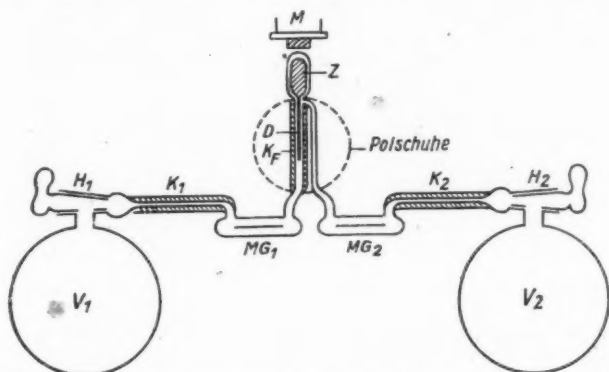


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Messung der Diffusion in Magnetfeldern

eine Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts des Sauerstoffmoleküls im Magnetfeld hier genau so bemerkbar macht wie bei der inneren Reibung und Wärmeleitung.

Die Durchführung der Untersuchungen geht am einfachsten aus der Betrachtung der Versuchsanordnung hervor. Abb. 1 zeigt das Schema derselben.

Zwei Glaskolben V_1 und V_2 von je 3000 cm^3 Inhalt sind durch einen Diffusionsweg miteinander verbunden. Dieser besteht aus den drei Kapillaren K_1 , K_F , K_2 von ca. 1 mm Durchmesser und einer Länge von 75 mm für K_1 und K_2 sowie von 150 mm für K_F . Diese letztere Kapillare lag zwischen den Polschuhen eines großen Dubois-Magneten. Außerdem waren zwei Meßgefäße MG_1 und MG_2 in den Diffusionsweg gelegt, in denen auf später zu beschreibende Weise fortlaufend die Konzentration der darin befindlichen Gase gemessen wurde. H_1 und H_2 sind Hähne. Betreffs der Vorrichtungen Z und D vgl. weiter unten!

Die ganze Apparatur wird zunächst mit Sauerstoff vom Druck P (ca. 100 mm Hg) gefüllt. In den Kolben V_1 und in den Diffusionsweg wird dann zusätzlich Stickstoff und in den Kolben V_2 Wasserstoff von genau gleichem Drucke p (ca. 20 mm Hg) gebracht. Nach Öffnen der Hähne H_1 und H_2 beginnt die Diffusion und in beiden Meßgefäßen ändert sich die Gaszusammensetzung bis zur völligen Durchmischung.

Vorversuche zeigten, daß bei den genannten Abmessungen und Drucken der Ausgleich der Gase nach 150 Stunden erst etwa zur Hälfte erfolgt war. Abb. 2 zeigt die Konzentrationsverschiebung des Stickstoffs in einem der beiden Meßgefäße als Funktion der Zeit. Die gestrichelte Linie deutet die Stickstoffkonzentration nach Beendigung der Diffusion an. Weitere Versuche ergaben, daß im allgemeinen eine Messung der Diffusionsgeschwindigkeit im Magnetfeld die Dauer von 1 bis 2 Stunden nicht überschritt. Für diese Zeit konnte also die Konzentration an den Enden des Diffusionsweges als konstant betrachtet werden.

Von vornherein war es klar, daß der zu erwartende Einfluß des Magnetfeldes auf die Diffusion sehr klein sein würde; es mußte also alles getan werden, um die Empfindlichkeit der Anordnung zu steigern. Dies geschah vor allem durch die Methode der Konzentrationsmessung. Diese beruhte auf der Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit des in MG_1 und MG_2 befindlichen Gasgemisches. Als Methode diente die bekannte Schleiermachersche Anordnung¹⁰⁾, bei der der Widerstand eines geheizten Drahtes gemessen wird. Die zum Aufrechterhalten einer gewissen Temperatur erforderliche elektrische Energie gestattet das Wärmeleitvermögen des den Draht umgebenden

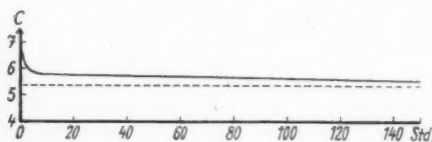


Abb. 2. Konzentrationsverlauf in den beiden Meßgefäßen

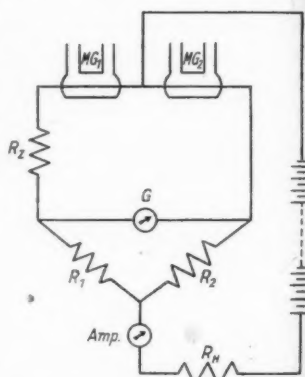


Abb. 3. Versuchsanordnung zur Konzentrationsmessung

Gases zu messen. Eine Änderung der Zusammensetzung des Gases und damit seines Wärmeleitvermögens macht sich durch eine Temperatur- und damit eine Widerstandsänderung des Drahtes bemerkbar. Die erreichbare Meßgenauigkeit ist sehr groß, genügte aber bei den zu erwartenden geringen Änderungen der Gaszusammensetzung nicht¹¹⁾. Es wurden darum die beiden Meßgefäße (vgl. Abb. 3) in einer und derselben Brückenordnung gegeneinander geschaltet. Die Widerstände R_1 , R_2 und R_z wurden so abgeglichen, daß kleine Änderungen des durch R_H regulierbaren Meßstromes, der gleichzeitig als Heizstrom für die Drähte in MG_1 und MG_2 diente, keinen Ausschlag des Brückengalvanometers G hervorriefen, d. h. daß die Brückenordnung auf gleiche Empfindlichkeit für beide Meßgefäße eingestellt war. Die Widerstände der beiden Meßdrähte und damit auch die Widerstände R_1 und R_2 waren einander ziemlich gleich; R_z war klein dagegen, während R_H groß war im Verhältnis zu den anderen Widerständen. Bei dieser Schaltung wurde also nicht die Änderung der Gaszusammensetzung in den einzelnen Meßgefäßen bestimmt, sondern die Differenz dieser Änderungen. Da diese in entgegengesetztem Sinne laufen, bedeutete dies

¹⁰⁾ A. Schleiermacher, Wied. Ann. **64**, 623 (1888).

¹¹⁾ Über die Gründe für die geringe Größe der Änderungen vgl. S. 109.

eine wesentliche Erhöhung der Meßempfindlichkeit, hatte aber dafür den Nachteil, daß die Einzelwerte der Änderungen in den Gefäßen nicht meßbar waren. Aber es bestand jetzt die Möglichkeit, daß sich eine sehr geringe Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit beim Einschalten des Magnetfeldes nachweisen lassen würde.

Die Versuche gingen folgendermaßen vor sich: Nach Füllung der Apparatur mit den Gasen, entsprechend den obigen Angaben, und Öffnen der Hähne H_1 und H_2 wurde das Eintreten eines stationären Zustandes abgewartet, welcher sich (vgl. Abb. 2) nach mehreren Stunden einstellte. Dann wurde das Galvanometer G von Minute zu Minute abgelesen. Es zeigte sich dabei, auch ohne äußere Einwirkung, ein gewisser Gang. Er ist dadurch bedingt, daß, wie Abb. 2 zeigt, sich die Konzentrationen dauernd, wenn auch nur sehr langsam ändern. Bei der hohen Empfindlichkeit der Versuchsanordnung trat dieser schwache Gang sehr deutlich hervor; er änderte selbstverständlich seine Richtung bei einer Umkehrung des

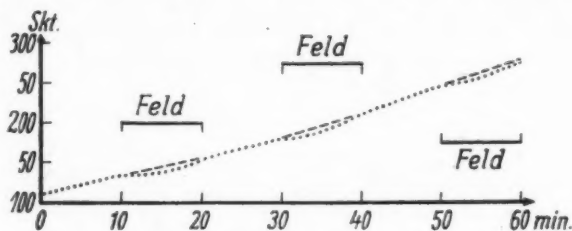


Abb. 4. Einfluß des Magnetfeldes

Partialdruckgefälles durch Vertauschen von Wasserstoff und Stickstoff. Schaltet man nun das Magnetfeld ein, und ändert sich dadurch die Diffusionsgeschwindigkeit, so muß den neuen Verhältnissen in der Kapillare K_F eine veränderte Gaszusammensetzung in den beiden Meßgefäßen entsprechen, und es muß ein Übergang in den neuen Zustand einsetzen. Abb. 4 zeigt, daß in der Tat eine solche Änderung der Gaszusammensetzung sich in dem Gang der Galvanometerausläge bemerkbar macht. Nach ca. 10 Minuten hat sich der neue Zustand eingestellt; schaltet man dann das Feld wieder aus, so stellen sich allmählich die alten Verhältnisse wieder her. Abb. 4 zeigt eine Messung von einer Stunde Dauer, bei der das Feld dreimal ein- und ausgeschaltet wurde. Der Feldeinfluß tritt deutlich hervor und geht in dem Sinne, daß der Diffusionskoeffizient im Magnetfeld verkleinert wird. — Damit ist qualitativ der gesuchte Effekt festgestellt.

Um außerdem quantitative Aussagen machen zu können, wurde eine Vergleichsmöglichkeit in folgender Weise getroffen: Wie Abb. 1 zeigt, war die mittlere im Magnetfeld befindliche Kapillare K_F zu einem Teil durch einen Draht D verengt. Am oberen Ende dieses Drahtes war ein kleiner Eisenzyylinder Z angelötet. Durch Ein- und Ausschalten eines kleinen Hilfselektromagneten M konnte der Zylinder mit dem Draht gehoben und gesenkt und damit die wirksame, d. h. den Kapillarenquerschnitt verengende, Länge des Drahtes L_D um ein meßbares Stück dL_D verändert werden. Ist Q_0 der Querschnitt der unverengten Kapillare, Q_D der Querschnitt des Drahtes, L_0 die Länge des drahtfreien Stückes und L_D die Länge des vom Draht eingenommenen Stückes der Kapillare, so läßt sich leicht ableiten (unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $L_0 + L_D = L$ eine Konstante ist), daß die relative

Änderung des wirksamen Kapillarenquerschnitts Q von den geometrischen Größen und von dem Werte von dL_D in folgender Weise abhängt:

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{-dL_D}{L_D + L(1 - Q_0/Q_D)} \quad (1)$$

Da die je Sekunde durch den Querschnitt Q diffundierende Gasmenge sowohl diesem Querschnitt als auch dem Diffusionskoeffizienten D proportional ist, wirkt eine relative Querschnittsänderung dQ/Q auf die Diffusionsgeschwindigkeit genau so ein, wie eine gleich große relative Änderung des Diffusionskoeffizienten dD/D . Durch mehr oder weniger starkes Heben oder Senken des Drahtes (D in Abb. 1) läßt sich eine meßbare Änderung dL_D erreichen und nach Gl. (1) aus ihr und den bekannten geometrischen Größen der Kapillare die entsprechende relative Querschnittsänderung berechnen. Diese Änderung dQ/Q ruft eine Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit und damit eine Änderung der Gaszusammensetzung in den beiden Meßgefäßen hervor. Die Folge ist ein Ausschlag A_Q des Brücken-Galvanometers, der proportional dQ/Q ist, da alle eingehenden Beziehungen zwischen Widerstandsänderung, Gaszusammensetzung und Querschnittsänderung linear sind. Wir erhalten also:

$$A_Q = \text{const. } dQ/Q. \quad (2a)$$

Da nach dem oben Gesagten Änderungen des Querschnitts und Änderungen des Diffusionskoeffizienten in gleicher Weise auf die Gaszusammensetzung und damit auf den Galvanometerausschlag einwirken, gilt analog:

$$A_D = \text{const. } dD/D, \quad (2b)$$

wenn A_D ein Ausschlag ist, der bei einer Änderung des Diffusionskoeffizienten eintritt. Aus (2a) und (2b) folgt:

$$dD/D = \frac{A_D dQ/Q}{A_Q} \quad (3)$$

Falls beim Einschalten des Feldmagneten eine Diffusionsänderung eintritt, muß diese einen Ausschlag des Brückengalvanometers A_D hervorrufen. Mit diesem folgt aus (3) der Wert der relativen Änderung des Diffusionskoeffizienten, da ja

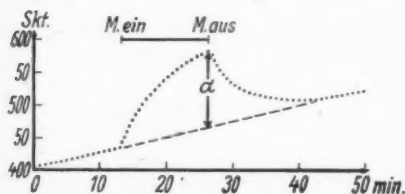


Abb. 5. Einfluß der Querschnittsänderung

dQ/Q nach (1) ohne Schwierigkeit festzulegen ist. In Abb. 5 ist nun das Ergebnis eines Versuches wiedergegeben, bei dem nicht das Magnetfeld eingeschaltet wurde, sondern bei dem durch Änderung der Drahtlänge eine Querschnittsänderung der Meßkapillare (durch Ein- und Ausschalten des den Draht hebenden Hilfsmagneten M) hervorgerufen und dadurch der Diffusionsvorgang beeinflusst wurde. Entsprechend der hier möglichen größeren Beeinflussung ist auch der Ausschlag A_Q größer und deutlicher. Durch Vergleich mit dem durch das Einschalten des Magnetfeldes bewirkten Ausschlag A_D ergibt sich als Mittelwert einer Reihe von

$$dD/D = -2 \cdot 10^{-4}.$$

Dabei betrug die Feldstärke 10000 Gauß und der Partialdruck des Sauerstoffs 100 mm Hg. Unter diesen Verhältnissen hatten die Effekte bei der Wärmeleitung und der inneren Reibung bereits ihr Maximum erreicht¹²⁾. Eine Aufnahme der entsprechenden Kurven war hier nicht möglich und hätte eine unverhältnismäßig große und schwierige Abänderung der Versuchsanordnung bedingt. Ein Vergleich ist nur größenordnungsmäßig möglich und genügt auch. Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei der benutzten Anordnung der Effekt der Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts nur bei den Sauerstoffmolekülen auftritt und sich daher nicht bei allen Zusammenstößen der diffundierenden Moleküle bemerkbar machen kann. Hinzu kommt sehr wesentlich, daß — aus bisher ungeklärten Gründen — die Anwesenheit von Wasserstoff den Effekt im Sauerstoff sehr stark herabsetzt¹³⁾. Diese beiden schwer zu berücksichtigenden Tatsachen machen es unmöglich, quantitative Aussagen über die Größe des zu erwartenden Diffusionseffektes zu machen. Rein größenordnungsmäßig gesehen, stimmt der Wert von $-2 \cdot 10^{-4}$ durchaus mit den Erwartungen überein.

Zusammenfassung

1. Es wird eine Anordnung beschrieben, mit der sehr kleine Änderungen der Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen gemessen werden können.

2. Mit dieser Anordnung wurde der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Diffusion von diamagnetischen Gasen durch den paramagnetischen Sauerstoff gesucht und nachgewiesen. Bei einer Feldstärke von 10000 Gauß ergab sich eine relative Abnahme des Diffusionskoeffizienten von ca. $2 \cdot 10^{-4}$.

3. Dies Ergebnis steht in Richtung und Größenordnung im Einklang mit den Resultaten früherer an den anderen Transportgrößen in Gasen (Wärmeleitung und innerer Reibung) ausgeführter Untersuchungen, die ebenfalls auf eine Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts der Moleküle im Magnetfeld binwiesen und durch die eingangs erwähnten Gorterschen Überlegungen eine Deutung gefunden haben.

Die Messungen der vorliegenden Arbeit wurden von Herrn Heinz Schult (gefallen im Januar 1945) im physikalischen Institut der Universität Münster ausgeführt.

¹²⁾ H. Senftleben u. J. Pietzner, Ann. Physik **16**, 917 (1933). — H. Senftleben u. H. Gladisch, Ann. Physik **30**, 723 (1937).

¹³⁾ H. Senftleben u. J. Pietzner, Ann. Physik **30**, 550 (1937).

Marl (Kreis Recklinghausen), Chemische Werke Hüls.

(Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1949.)

**Bemerkung zu der Abhandlung von J. M. Keller,
K. Maetzig u. F. Möglich:**

**Über die Kinetik des photographischen Entwicklungsprozesses
unter besonderer Berücksichtigung rasch arbeitender
kombinierter Fixierentwickler**
Ann. Physik (6) 1, 301–316 (1947)

Von A. Hautot

Auf Seite 310 der obengenannten Abhandlung liest man: „Die Versuche von Belliot, auf denen Falla, Debot, Hautot aufbauen, scheinen die Existenz zweier Arten latenter Bilder zu beweisen. Das eine ist durch Chromsäure zerstörbar, das andere nicht. Das durch Chromsäure zerstörbare externe Bild wird durch Eisenoxalat und alle anderen Entwickler entwickelt, während das interne Bild sich nur von Diaminen, und zwar nach 1000–100000fach stärkerer Belichtung entwickeln läßt“, und weiter (S. 311) kommen die Verfasser zu dem Schluß, daß nur ein einziges latentes Bild existiert.

Folgende Bemerkungen müssen hier dazu gemacht werden:

1. Die deutschen Verfasser haben den Sinn der Lütticher Forschungen nicht verstanden. In der Tat hat Belliot angenommen, daß es zwei latente Bilder verschiedener Art gibt; die Lütticher Forscher aber haben behauptet und bewiesen, daß das interne latente Bild (welches durch die im Innern der Bromidkörner befindlichen Keime aufgebaut ist) und das externe latente Bild (aufgebaut durch die Keime, die sich auf der Oberfläche der Bromidkörner befinden) einer und derselben Art seien, daß aber die Verschiedenheit der Lage der Keime die Verschiedenheit einiger ihrer Eigenschaften hervorruft, sowie auch eine sehr verschiedene Entwickelbarkeit.

Das ist auch die Schlußfolgerung, zu welcher die deutschen Autoren gelangen, jedoch mit einer Verspätung von mehreren Jahren im Vergleich zu den Lütticher Forschern.

2. Aus sämtlichen Lütticher Forschungen zitieren die deutschen Autoren nur diese von 1942, obgleich zwischen 1942 und 1947 über 20 verschiedene Verhandlungen von denselben Forschern und auf demselben Gebiet veröffentlicht wurden. So hat R. Debot¹⁾ eine den deutschen Autoren ähnliche Arbeit ausgeführt, in der er sich eines Entwicklers bediente, welcher steigende Mengen Fixiermittel enthielt. Auch diese Verhandlung ist nicht zitiert worden, obwohl R. Debot dieselben Resultate wie die deutschen Forscher erhalten hat.

3. Die Lütticher Autoren haben niemals behauptet, daß das interne latente Bild nur mit den Diaminen entwickelbar sei; im Gegenteil, sie haben bewiesen, daß die meisten Entwickler diesem Zwecke dienen können. Wenn sie auch anfänglich öfters die Diaminentwickler benutzten, so geschah dieses hauptsächlich

¹⁾ R. Debot, Bull. Soc. Roy. Sc. Ig. 1943, 647.

wegen der bequemen Anwendung; in den Jahren 1945, 1946 und 1947 haben sie aber mehrere Arbeiten veröffentlicht, in denen das interne Bild mit anderen Entwicklern behandelt wurde.

Es ergibt sich aus diesem Tatbestand, daß die meisten Lütticher Arbeiten und insbesondere jene, welche der Periode 1943—1947 angehören, den deutschen Forschern völlig unbekannt waren; die Verhandlungen aus anderen Laboratorien, deren Resultate aber ganz mit den unseren übereinstimmen, wurden ebensowenig zitiert.

Zusammenfassend müssen wir feststellen, daß die deutschen Autoren den Sinn der Lütticher Beiträge nicht verstanden haben. Die Feststellungen der deutschen Autoren sind in Wirklichkeit dieselben wie die unsrigen und bringen uns demnach eine neue Bestätigung.

Der Verfasser dieser Bemerkungen bedauert sehr, daß die Ergebnisse der Lütticher Autoren auf so ungenaue und unvollständige Weise verwertet wurden.

Entgegnung zu den vorstehenden Bemerkungen von A. Hautot

von F. Möglich

Gleichzeitig namens meiner Mitarbeiter M. Keller und K. Maetzig möchte ich zu obiger Bemerkung von A. Hautot wie folgt Stellung nehmen.

• Die Feststellungen von Herrn Kollegen Hautot sind bedauerlicherweise durchaus den Tatsachen entsprechend. Aus einer eingehenden Erklärung, die ich Herrn Hautot gegenüber bereits abgegeben habe, seien für die Öffentlichkeit die folgenden Tatsachen wiederholt:

Die genannte Arbeit entstand während des Krieges und wurde Ende 1944 fertiggestellt. Das Ziel der Arbeit war nicht ein wissenschaftliches, sondern ausschließlich die Sicherung eines meiner beiden Mitarbeiter, der durch die sog. Nürnberger Gesetze an Leib und Leben aufs schwerste bedroht war. Diese Absicht, die vollen Erfolg hatte, ließ sich nur unter Mitwirkung verständnisvoller Kollegen, die in militärischen Dienststellen Einfluß hatten, verwirklichen.

Trotz der Schwierigkeit der Zeitumstände gelang es uns, einige Erkenntnisse zu erarbeiten, die wir für neu hielten. Die wissenschaftliche Literatur über den Gegenstand war uns bis zum Jahre 1942 bekannt. An eine Veröffentlichung der Arbeit war wegen der praktisch vollkommenen Zerstörung der deutschen Publikationsorgane nicht zu denken.

Als nach dem Zusammenbruch des Naziregimes im Jahre 1946 die deutschen wissenschaftlichen Zeitschriften wieder erschienen, habe ich in meiner Eigenschaft als Herausgeber der „Annalen der Physik“ keine Bedenken getragen, die fragliche Arbeit zur Publikation anzunehmen. Zwar war uns auch damals die wissenschaftliche Literatur des Auslandes noch nicht wieder zugänglich. Da ich aber damit rechnen mußte, daß dieser Zustand möglicherweise noch länger anhalten würde, hielt ich ein Zögern im Interesse der Autoren nicht für tragbar. Daß ich darin recht hatte, ergibt sich aus der Tatsache, daß wir auch jetzt noch nur einen recht unvollkommenen Überblick über die inzwischen erschienene wissenschaftliche Literatur des Auslandes besitzen. Unter diesen Umständen danke ich Herrn Kollegen Hautot ganz besonders für die freundliche Zusendung von Sonderdrucken, die auf meine Bitte erfolgte.

Wenn man diese unsere Erklärung zur Publikation der fraglichen Arbeit mit der vorstehenden Bemerkung des Herrn Kollegen Hautot vergleicht, so wird

man feststellen müssen, daß unsere Erklärung mit den Bemerkungen von Herrn Hautot im wesentlichen übereinstimmt. Herr Hautot beschwert sich gerade darüber, daß wir die Arbeiten nach 1942 nicht zitiert haben. Wir sagen, daß es uns unmöglich war, sie zu zitieren, weil wir sie bisher nicht kennengelernt haben. Herr Hautot sagt, daß die Lütticher Autoren niemals behauptet haben, daß das interne latente Bild nur mit den Diaminen entwickelbar sei. In den Jahren 1943/44 aber glaubten wir nach der uns damals vorliegenden Literatur annehmen zu dürfen, daß dieses die Ansicht der Lütticher Gelehrten gewesen ist. Besonders erfreulich scheint mir die Bemerkung von Herrn Hautot, daß „die Feststellungen der deutschen Autoren in Wirklichkeit dieselben wie die unsrigen sind und uns demnach eine neue Bestätigung bringen“. Dieses halte ich für so wesentlich, daß ich mir erlauben möchte, diesen Passus noch einmal zu unterstreichen.

Schließlich sei mir in meiner Eigenschaft als Herausgeber der „Annalen der Physik“ gestattet, die Öffentlichkeit auf die Schwierigkeiten des Austausches wissenschaftlicher Literatur mit dem Ausland aufmerksam zu machen; Schwierigkeiten, die zu überwinden nicht allein in unserer Kraft liegt. Das gilt leider nicht nur für das hier in Frage stehende Spezialgebiet, sondern für fast alle wissenschaftlichen Gebiete.

Abschließende Bemerkung hierzu

von A. Hautot

Il apparaît que le Professeur Dr. Möglich et les Drs. Maetzig et Keller-Maetzig se sont trouvés dans l'impossibilité matérielle d'avoir connaissance des travaux publiés par mes collaborateurs et par moi-même depuis 1942, à cause des faits de guerre; c'est dans cette circonstance malheureuse qu'il faut trouver l'origine de la divergence de vues est apparue entre les auteurs et qui a cessé d'exister actuellement.

Lüttich, Laboratoire de Physique Générale de l'Université de Liège.

(Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1949.)

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Möglich, Berlin-Buch, Lindener Weg 74

für den Anzeigenteil: Ernst Wöllnitz (Arbeitsgemeinschaft medizinischer

Verlage G. m. b. H.), Berlin C 2, Neue Grundsstraße 18, Fernruf: 42 30 97

Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18 B, Fernruf: 63 105, 63 781

(1) Paul Dünhaupt, Köthen L 180/50

Lizenz-Nr. 410 / G. N. 448